



Encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses

Raphaël Bongur

► To cite this version:

Raphaël Bongur. Encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH4272 . tel-01224695

HAL Id: tel-01224695

<https://theses.hal.science/tel-01224695>

Submitted on 5 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Haute Alsace

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline: Chimie

Ecole doctorale Jean Henri Lambert (ED 494)

N° d'ordre 2010/21

Raphaël Bongur

Sujet

Encapsulation de molécules organiques
au sein de silices mésoporeuses

Soutenue le 4 novembre 2010

Commission d'examen:

Dr A. Galarneau	Rapporteur, Institut Charles Gerhardt, Montpellier
Pr C. Chanéac	Rapporteur, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
Dr A. Walcarius	Examineur, Université Henri Poincaré, Nancy
Dr P. Guarilloff	Responsable scientifique Chanel PB, Piscataway, USA
Dr B. Lebeau	Directeur de thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
Pr C. Marichal	Directeur de thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
Dr J.-R. Desmurs	Membre invité, CDP-Innovations, Nice
Dr J. Patarin	Membre invité, Université de Haute-Alsace, Mulhouse

A mes parents,

A ma sœur,

A Nat,

A mes amis

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Je tiens à remercier Cathie Vix de m'avoir accueilli parmi les membres de cet Institut ainsi que Joël Patarin pour son accueil au sein de son équipe et pour sa participation active à l'obtention de cette bourse de thèse.

Je remercie tout particulièrement le Docteur Bénédicte Lebeau et le Professeur Claire Marichal, mes directrices de thèse. Leurs compétences complémentaires dans les domaines de la chimie des silices mésoporeuses et de la spectroscopie RMN m'ont été d'une aide précieuse. Je retiendrai leur sens du détail, leurs conseils, nos discussions et leur disponibilité malgré des emplois du temps chargés, mais également leur bonne humeur et leur soutien durant les périodes les plus difficiles de cette thèse.

Je tiens à remercier le Docteur Philippe Guarilloff de la société Chanel Parfums-Beauté, qui a initié ce projet de thèse. Son enthousiasme communicatif, sa bonne humeur permanente et ses anecdotes m'ont permis de prendre énormément de plaisir à travailler avec lui.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent au Docteur Anne Galarneau et au Professeur Corinne Chanéac qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail ainsi qu'au Docteur Alain Walcarius pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres permanents de l'équipe MPC pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur présence au quotidien, leur soutien et leur encouragement. Je remercie tout particulièrement les Docteurs Ludovic Josien et Loïc Vidal pour leur aide en microscopie électronique à balayage et en transmission et le Docteur Didier Le Nouën pour nos fructueuses discussions. Un grand merci s'adresse également à Laure Michelin pour son aide en fluorescence X.

Une pensée chaleureuse va également vers mes collègues doctorants et post-dotorants que j'ai pu côtoyer et notamment Mickaël Trzpit, Jean-Christophe Gallégo, Yannick et Marion Lorgouilloux, Yannick Mathieu, Raphaël Knoerr, Anca-Laza Lucia-Knoerr, Laurent Bippus, Claire Ducrot-Boisgontier, Alexandra Jakob, Antoinette Lombard, Lama Itani, Mathias Dodin, Taissire Benamor et Jérémy Dhainaut, avec qui j'ai passé trois années agréables. Je remercie plus particulièrement Joachim Schick avec qui j'ai passé d'excellents moments et Natacha Lauridant qui va certainement continuer à m'en faire passer.

J'ai une pensée pour Božéna Ivancikova, Maxime Schwertz, Anique-Marie Carbados, Mélissa Mendy et Jérémy Winninger que j'ai eu le plaisir d'encadrer et à qui je dois une partie des résultats.

Je ne saurai oublier ma mère Annick, mon père Patrick, ma sœur Émilie ainsi que l'ensemble de ma famille, de mes amis et des membres de l'ASH qui me soutiennent et me supportent depuis tant d'années.

J'en oublie certainement. J'ose espérer qu'ils me pardonneront.

Table des matières

Introduction générale

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1 : État de l'art

I- Les silices mésoporeuses organisées	5
A- Historique des solides mésoporeux organisés	5
B- Interactions entre tensioactifs et phase inorganique	8
C- Matériaux mésoporeux de la famille M41S	13
D- Domaines d'applications des silices mésoporeuses organisées	19
II- Filtres UV et colorants utilisés dans l'industrie cosmétique	20
A- Les filtres UV	20
B- Les colorants	22
C- Conclusion	24
III- Encapsulation de principes actifs au sein de silices mésoporeuses	25
Références bibliographiques du Chapitre 1	29

Chapitre 2 : Partie expérimentale

I- Réactifs utilisés	35
II- Encapsulation de principe actif au sein de silices mésoporeuses	36
A- Encapsulation d'après le protocole proposé par Voegtlin <i>et al.</i>	36
B- Encapsulation d'après le protocole proposé par Burkett <i>et al.</i>	37
III- Caractérisation des matériaux élaborés	38
A- Composition des matériaux.....	38
Analyses thermiques.....	38
Spectroscopie de Fluorescence X.....	40
Analyses élémentaires CHN	41
B- Propriétés optiques des matériaux	42
Spectroscopie UV-Visible en phase solide	42
C- Stabilité de l'encapsulation.....	42
Spectroscopie UV-Visible en phase liquide.....	43
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H en solution.....	46
Spectroscopie d'absorption atomique.....	49
D- Structure des matériaux.....	50
Diffraction de Rayons X sur poudre (DRX).....	50
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{29}Si	52
E- Morphologie des agrégats et particules	52
Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	52
Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	52
F- Porosité des matériaux.....	53
Physisorption d'azote	53
G- Interaction entre les constituants du matériau	57
RMN en phase solide.....	57
Références bibliographiques du Chapitre 2	65

Chapitre 3 : Encapsulation de filtres UV au sein de silices mésoporeuses

I- Encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses 68

A- Optimisation de la composition du matériau.....	68
1- Composition du matériau en fonction du milieu réactionnel.....	68
2- Stabilité de l'encapsulation en fonction de la composition du matériau	72
3-Conclusion	76
B- Caractérisations physico-chimiques des silices mésoporeuses	77
1- Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible	77
2- Structure : Diffraction de rayons X	78
3- Morphologie : Microscopie Électronique	79
4- Tests de solubilité.....	81
5- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	83
C- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse.....	87
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	87
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	88
3- Localisation spatiale des constituants : RMN 2D - Corrélations Homo- et Hétéro- nucléaires.....	91
D- Conclusion sur l'encapsulation de Parsol HS.....	94

II- Encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses 96

A- Optimisation de la composition du matériau.....	97
1- Composition du matériau en fonction du milieu réactionnel.....	97
2- Stabilité de l'encapsulation en fonction de la composition du matériau	100
3-Conclusion	103
B- Caractérisations physico-chimiques des silices mésoporeuses	104
1- Structure : Diffraction de rayons X	104
2- Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible	109
3- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	110
4- Morphologie : Microscopie Électronique	113

C- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse.....	117
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	117
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	119
D- Essais d'optimisation de la stabilité de l'encapsulation.....	123
Variation de la longueur de chaîne du tensioactif.....	123
a- Composition et stabilité de l'encapsulation des silices mésoporeuses.....	123
b- Caractérisation physico-chimiques des silices mésoporeuses.....	128
c- Conclusion.....	131
E- Conclusion sur l'encapsulation de Parsol MCX	132
III- Conclusion sur l'encapsulation de filtres UV	133
Références bibliographiques du Chapitre 3	135

Chapitre 4 : Encapsulation de colorants synthétiques au sein de silices mésoporeuses

I. Encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses	138
A- Présentation du colorant.....	138
B- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation des matériaux contenant du Red 33	142
1- Aspect et composition des matériaux contenant du Red 33	142
2- Stabilité de l'encapsulation des matériaux contenant du Red 33.....	144
C- Propriétés physico-chimiques générales	149
1- Structure : Diffraction de rayons X	149
2- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	151
3- Morphologie : Microscopie Électronique	154
D- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse.....	157
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	157
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	158
3- Confirmation de l'intégrité des composants : RMN du ^1H	161
4- Localisation du colorant : Corrélations Homo- et Hétéro- nucléaires.....	163
E- Conclusion sur l'encapsulation de Red 33	167

II- Encapsulation d'autres colorants synthétiques **169**

A- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation.....	169
1- Encapsulation de Red 28.....	171
2- Encapsulation de Yellow 5	173
3- Encapsulation de Yellow 6	175
4- Propriétés de ces matériaux.....	177
a- Aspect, couleur et composition des matériaux.....	177
b- Stabilité de l'encapsulation en milieu solvant.....	177
5- Cas de l'encapsulation de Blue 1.....	182
B- Propriétés physico-chimiques générales	187
1- Structure : Diffraction de rayons X	187
2- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	189
3- Morphologie : Microscopie Électronique	191
C- Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire	194
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	194
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	196

III- Conclusion sur l'encapsulation de colorants synthétiques **201**

Références bibliographiques du Chapitre 4 **203**

Chapitre 5 : Encapsulation d'un colorant naturel au sein de silices mésoporeuses

I- Présentation du colorant **206**

II- Synthèse et caractérisation de silice mésoporeuse contenant du Carmin **209**

A- Matériau synthétisé selon le protocole Voegtlin ₂₀	209
1- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation.....	210
2- Propriétés physico-chimiques générales	215
a- Structure : Diffraction de rayons X.....	215
b- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote.....	215
c- Morphologie : Microscopie Électronique.....	216
3- Conclusion	217

B- Influence du pH sur le colorant	218
C- Matériaux synthétisés selon le protocole Burkett.....	221
1- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation.....	222
2- Propriétés physico-chimiques générales	228
a- Structure : Diffraction de rayons X	228
b- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote.....	229
c- Morphologie : Microscopie Électronique	233
3- Conclusion	236
 III- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse	 237
A- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	237
B- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	240
1- Matériau synthétisé selon le protocole Voegtin ₂₀	240
2- Matériaux synthétisés selon le protocole Burkett	242
 IV- Conclusion sur l'encapsulation d'un colorant naturel	 244
 Références bibliographiques du Chapitre 5	 246

Conclusion générale

Conclusion générale	248
----------------------------	------------

Introduction générale

L'utilisation de produits cosmétiques est presque aussi ancienne que l'Homme. De tout temps, ils ont été employés pour marquer une appartenance à un groupe, pour le camouflage, etc... Depuis le XX^{ème} siècle et surtout avec l'Industrialisation, les cosmétiques sont de plus en plus divers et variés et sont avant tout utilisés pour nettoyer, protéger, parfumer, embellir ou maintenir en bon état le corps humain. Ils occupent ainsi une place très importante dans notre vie quotidienne. Pour répondre aux exigences croissantes des consommateurs, les industries cosmétiques proposent des produits toujours plus performants qui doivent allier efficacité et sécurité d'utilisation.

L'efficacité et la performance des produits cosmétiques sont en grande partie dues aux principes actifs présents au sein des formulations, tels que les vitamines, les anti-rides, les anti-oxydants, les conservateurs, etc... Au cours de cette thèse, deux familles de principes actifs seront plus particulièrement étudiés : les filtres UV et les colorants. Pour garantir la sécurité des consommateurs, ces principes actifs, qui sont principalement des molécules organiques, sont soumis à des réglementations strictes. En particulier, ils ne doivent pas être à même de pénétrer au sein du corps du consommateur. La recherche cosmétique s'est donc tournée vers des méthodes d'encapsulation de principes actifs au sein de différentes matrices hôtes qui jouent le rôle de barrière protectrice. L'encapsulation de principes actifs doit cependant préserver leur efficacité, éventuellement faciliter leur formulation et être permanente quels que soient les conditions environnantes et les milieux dans lesquels ils sont dispersés.

Le but de ce travail de thèse, effectué en collaboration avec la société Chanel Parfums-Beauté, est donc de trouver un système inédit permettant d'améliorer la tolérance cutanée des principes actifs en empêchant tout contact direct entre les molécules actives et la peau du consommateur. Ce système doit présenter à la fois une teneur en principe actif optimale, dans le but d'assurer l'efficacité du produit, et une bonne stabilité de l'encapsulation en milieu solvant de façon à obtenir une encapsulation permanente.

Il existe une multitude de matrices hôtes permettant l'encapsulation de molécules organiques telles que les argiles, les zéolithes, les cyclodextrines, les rotaxanes, les polyélectrolytes... Cependant, l'ensemble de ces systèmes a rapidement montré des faiblesses telles que des teneurs en molécules actives encapsulées trop faibles ou des problèmes de stabilité dans le temps, avec par exemple un relargage des actifs lors de la mise en suspension en milieu solvant. Ces inconvénients ont freiné le développement de l'encapsulation de principes actifs pour des applications cosmétiques. D'une part car une faible teneur en principe actif encapsulé peut entraîner un taux de charge élevé dans la formulation qui pourrait être néfaste aux propriétés sensorielles liées au toucher du produit. D'autre part car un relargage des molécules actives lors de la formulation ou du contact avec la sueur présente sur la peau implique un contact potentiel de ces principes actifs avec la peau du consommateur, ce qui n'est pas souhaité car certains produits de dégradation de ces principes actifs peuvent être potentiellement toxiques.

Une stratégie innovante, qui consiste à encapsuler ces principes actifs au sein de silices mésoporeuses, a été utilisée au cours de cette thèse. En effet, depuis la découverte de ce type de matériaux par la société Mobil en 1992, les remarquables caractéristiques structurales et texturales des silices mésostructurées leurs ont permis d'être utilisées dans différents domaines d'applications (catalyse...). En particulier, la grande dimension des pores et leur distribution étroite en taille leur confère un fort potentiel pour la chimie d'inclusion. En relation avec la recherche dans le domaine de l'inclusion de composés chimiques au sein de matériaux mésoporeux, la dernière décennie a montré un grand intérêt concernant l'utilisation de ces matériaux pour l'encapsulation de molécules organiques. Cet engouement est en grande partie dû à l'utilité de ces molécules organiques dans le domaine de la médecine, l'agriculture, etc... Les silices mésoporeuses semblent donc être les meilleures candidates pour l'encapsulation de principes actifs cosmétiques, notamment car elles possèdent des caractéristiques poreuses intéressantes (taille des pores variant de 2 à 15 nm, grand volume poreux compris entre 1 et 2 cm³.g⁻¹, surface spécifique importante pouvant atteindre 1000 m².g⁻¹) qui en font de bons prétendants pour l'encapsulation d'une grande quantité de molécules actives. De plus, leurs conditions de synthèse de "chimie douce" sont parfaitement compatibles avec la présence de composés organiques au sein du milieu réactionnel.

Plusieurs méthodes d'encapsulation de composés organiques au sein de silices mésoporeuses sont proposées dans la littérature, tels que l'adsorption, l'ancrage ou l'encapsulation *in-situ*. Seule cette dernière a cependant été retenue pour l'encapsulation de principes actifs cosmétiques. En effet, la méthode d'adsorption, qui consiste en la simple affinité des molécules organiques avec la matrice silicique, présente l'inconvénient majeur d'induire un relargage important en milieu solvant. D'autre part, l'ancrage, qui permet de greffer des molécules organiques sur une paroi silicique éventuellement fonctionnalisée préalablement, pose le problème de la dénaturation des molécules encapsulées dont l'utilisation est soumise à de stricts contrôles. En revanche, l'encapsulation *in-situ* est facile à réaliser et a l'avantage d'immobiliser directement au cours de la synthèse une grande quantité de molécules organiques, sous une forme active et stable. En effet, si comme nous l'imaginons, le principe actif se retrouve bien piégé dans la porosité lors de la synthèse, l'encapsulation sera maximale et le relargage minimal, ce qui permettra d'éviter tout contact entre la peau du consommateur et les molécules actives.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique : il consistera à faire un rappel historique sur les matériaux mésoporeux organisés et plus particulièrement sur la famille de type M41S, ainsi qu'à décrire les tensioactifs permettant leur synthèse. Les applications de ce type de matériaux seront également exposées. Les principes actifs étudiés au cours de ce travail, les différentes méthodes utilisées pour l'encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses et plus particulièrement l'encapsulation *in-situ*, seront ensuite présentés. Enfin le cahier des charges fourni par l'industriel qui a initié ce projet de thèse sera exposé.

La description des réactifs utilisés, des modes opératoires employés pour synthétiser les matériaux ainsi que les principes et conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail seront exposés dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est articulé autour de deux parties. Il résume les résultats obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* de deux filtres UV organiques au sein de silices mésoporeuses. Le premier est le Parsol HS, qui est hydrophile, alors que le second, nommé Parsol MCX, est lipophile.

Le but du travail présenté dans le quatrième chapitre est de décrire les propriétés des matériaux obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* au sein de silices mésoporeuses de cinq colorants synthétiques hydrosolubles fréquemment utilisés dans l'industrie cosmétique : le Red 33, le Red 28, le Yellow 5, le Yellow 6 et le Blue 1.

Enfin le cinquième chapitre consiste à présenter les propriétés des matériaux obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* d'un colorant naturel, l'acide carminique, au sein de silices mésoporeuses.

Les trois derniers chapitres exposent les modes opératoires utilisés pour encapsuler les principes actifs, l'aspect des matériaux synthétisés, ainsi que les études qui ont permis d'optimiser la composition des silices mésoporeuses et la stabilité de l'encapsulation en principe actif. Ces deux propriétés seront comparées à celles des matériaux actuellement utilisés dans l'industrie cosmétique, qui serviront de référence à ce travail. De plus, un accent particulier sera mis sur les caractérisations physico-chimiques des meilleurs matériaux obtenus. Ces caractérisations permettent de décrire la structure, la porosité, ainsi que la morphologie des matériaux et jouent un rôle important dans la compréhension de leurs propriétés, telles que la stabilité de l'encapsulation. De plus, l'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide a permis de mettre en évidence la présence d'éventuelles interactions entre les différents constituants du matériau et de suggérer une localisation des principes actifs et des tensioactifs au sein des matrices de silices mésoporeuses.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse seront présentés.

Chapitre 1 : État de l'art

I- Les silices mésoporeuses organisées	5
A- Historique des solides mésoporeux organisés	5
B- Interactions entre tensioactifs et phase inorganique	8
C- Matériaux mésoporeux de la famille M41S	13
D- Domaines d'applications des silices mésoporeuses organisées	19
II- Filtres UV et colorants utilisés dans l'industrie cosmétique	20
A- Les filtres UV	20
B- Les colorants	22
C- Conclusion	24
III- Encapsulation de principes actifs au sein de silices mésoporeuses	25
Références bibliographiques du Chapitre 1.....	29

L'incorporation de molécules organiques au sein de matrices hôtes de type inorganique (argiles, zéolithes...) ou organique (éthylcellulose, cyclodextrine...) est un domaine de recherche en plein essor. Cet engouement est en grande partie dû à l'utilité de ces molécules organiques dans différents domaines (médecine, agriculture, etc...) en fonction du type de molécule encapsulée.

Les remarquables caractéristiques structurales et texturales des silices mésostructurées, qui ont déjà permis d'envisager l'utilisation de ce type de matériau dans différents domaines d'applications (catalyse, capteurs, adsorption...), semblent faire des silices mésoporeuses de bons candidats pour l'encapsulation de molécules organiques. La fonctionnalisation de ce type de matériaux par incorporation de divers principes actifs cosmétiques au sein de leurs pores a été étudiée plus particulièrement au cours de cette thèse. En effet, effectué en collaboration avec la société Chanel Parfums-Beauté, ce travail vise à développer un nouveau concept d'encapsulation permanente de molécules organiques dans des matrices de silice mésoporeuse organisée (SMO) afin d'améliorer la tolérance cutanée de ces principes actifs, d'optimiser leur stabilité à la lumière tout en préservant leur efficacité et de faciliter leur formulation au sein de crèmes cosmétiques.

La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel historique sur les matériaux mésoporeux organisés. Les tensioactifs seront ensuite décrits précisément et la famille de matériaux mésoporeux de type M41S présentée en détails. Les applications potentielles de ces matériaux seront également exposées. Les principes actifs étudiés au cours de ce travail seront présentés dans la deuxième partie. Enfin, la troisième partie exposera les différentes méthodes utilisées pour l'encapsulation de molécules organiques au sein de silices mésoporeuses et plus particulièrement l'encapsulation *in-situ*, qui est la méthode retenue pour ce travail.

I- Les silices mésoporeuses organisées

A- Historique des solides mésoporeux organisés

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry),¹ les solides poreux peuvent être divisés en trois catégories en fonction du diamètre d de leurs pores:

- Si $d < 2$ nm, il s'agit de matériaux microporeux tels que les zéolithes.
- Si $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$, on parle de matériaux mésoporeux, comme les solides mésoporeux organisés ou les gels poreux.²
- Si $d > 50 \text{ nm}$, il s'agit de matériaux macroporeux comme par exemple les verres poreux.³

Pour chaque catégorie, un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore est présenté sur la Figure 1-1.

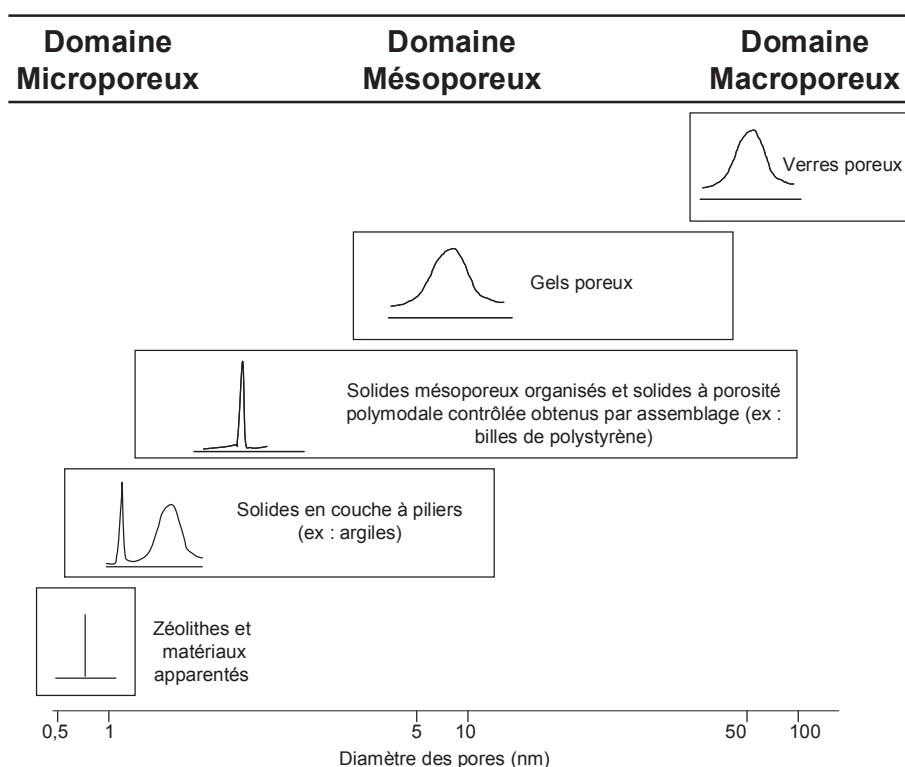


Figure 1-1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille des pores⁴

L'ensemble de ces solides poreux présente des distributions en taille de pore étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. La grande taille des pores (2 à 15 nm) et les caractéristiques poreuses (grand volume poreux compris entre 1 et 2 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, surface spécifique pouvant atteindre 1000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) font des silices mésoporeuses les meilleurs candidats pour l'encapsulation des principes actifs étudiés dans le cadre de ce travail, c'est pourquoi seul ce type de matériau sera présenté dans la suite de ce chapitre.

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990. Yanagisawa *et al.*⁵ publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactifs de type ammonium quaternaire de formule $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ou C_nTMA^+ où n est compris entre 12 et

18. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémité de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials), avec $12 < n < 18$.

En 1991, une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet⁶ sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire. Ces molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que ceux habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes. C'est ainsi qu'une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte.^{7,8,9} Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). Il convient de signaler qu'un brevet¹⁰ déposé dès 1971 décrivait la synthèse d'une silice de faible densité à partir d'un tensioactif cationique. Cependant, aucune caractérisation du matériau n'était reportée. En 1997, Di Renzo *et al.*¹¹ ont reproduit la synthèse décrite dans ce brevet et ont déterminé les caractéristiques structurales et texturales du matériau obtenu. Celles-ci se sont avérées identiques à celles de la phase MCM-41. Néanmoins, même si l'obtention de silice poreuse a été reportée dès 1971, c'est à la société Mobil Oil que revient la découverte des propriétés prometteuses de tels matériaux.

Durant les années suivantes, l'équipe de Stucky^{12,13} a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux en milieu acide ou basique en se servant d'autres types de tensioactifs tels que les geminis de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, les copolymères amphiphile à blocs comme le Pluronic 123 ayant pour formule $(\text{OE})_{20}(\text{OP})_{70}(\text{OE})_{20}$ [avec $\text{OE}=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ et $\text{OP}=(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$] ou d'autres tensioactifs de type alkylammonium quaternaire présentant des têtes polaires plus volumineuses. Les solides ainsi obtenus ont été notés SBA-n (SBA : Santa Barbara). De très nombreuses structures existent au sein de cette famille, la plus connue étant la structure SBA-15 obtenue en milieu acide à partir du Pluronic 123.

Outre les SMO de type MCM ou SBA qui sont les plus connues et les plus étudiées, de nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI,¹⁴ MSU,¹⁵ FDU,¹⁶ KIT,¹⁷ TUD,¹⁸... L'ensemble de ces solides mésostructurés est présenté par Zhao.¹⁹

B- Interactions entre tensioactifs et phase inorganique

Il existe une analogie structurale entre les matériaux mésoporeux et les mésophases de tensioactifs, c'est pourquoi il est utile de rappeler quelques éléments de la chimie des tensioactifs, qui sont des molécules amphiphiles car ils sont constitués (Figure 1-2):

- D'une partie lipophile, liposoluble ou hydrophobe, formée d'une chaîne linéaire ou ramifiée, hydrocarbonée ou fluorocarbonée.
- D'une partie hydrophile, hydrosoluble également appelée "tête polaire", permettant au tensioactif d'être soluble dans l'eau.

Les deux parties sont reliées entre elles par une liaison covalente.

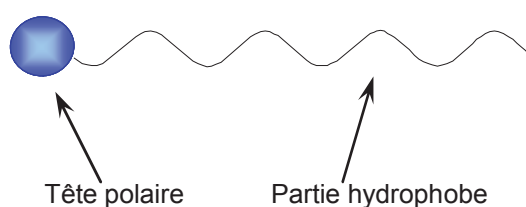


Figure 1-2 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

En solution aqueuse, ces molécules ont tendance à s'organiser en agrégats afin de minimiser les interactions répulsives existant entre leur partie lipophile et la phase aqueuse. Il existe une température, dite de Kraft, en dessous de laquelle ceux-ci ne sont pas solubles. Au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), ces molécules s'associent dans l'eau pour former des agrégats à dimensions colloïdales appelés "micelles". L'architecture d'une micelle en milieu aqueux est telle qu'à l'intérieur se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les têtes hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau. En milieu organique, l'architecture s'inverse et les micelles formées sont appelées "micelles inverses".

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adoptée. Selon la nature de leur tête polaire, il est possible de classer ces tensioactifs en quatre grandes "familles" :

- Les tensioactifs cationiques qui sont généralement des sels d'ammonium quaternaire de type $\text{RNR}'_3^+\text{X}^-$ [R = chaîne alkyle, $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (n compris entre 0 et 2), X^- = contre ion].
- Les tensioactifs anioniques qui présentent des têtes polaires de type sulfate ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), sulfonate (RSO_3^-M^+), carboxylate (RCOO^-M^+) ou phosphate ($\text{ROPO}_3^{2-}\text{M}^{2+}$), [R = chaîne alkyle, M^+ = contre ion].
- Les tensioactifs non ioniques (ou neutres) comme les amines à longue chaîne (R-NH_2) ou les tensioactifs à base de chaînes de type polyoxyde d'éthylène [$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$], [R = chaîne alkyle].
- Les amphotères (ou zwitterioniques) qui comportent à la fois un pôle anionique et un pôle cationique, tel que le sulfonate de 3-diméthyl-dodecylamine [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{Me}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$].

Les forces répulsives entre les parties polaires, généralement chargées, et les forces attractives entre les parties hydrophobes régissent en partie l'existence de ces différentes organisations.²⁰ En schématisant la molécule de tensioactif sous forme d'un cône où a_0 représente la surface de la tête polaire, v le volume de la chaîne hydrophobe et l_{\max} la longueur de cette chaîne, la forme des micelles peut être prédite par le facteur géométrique g ^{21,22,23} défini comme suit :

$$g = \frac{v}{a_0 \times l_{\max}} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{c} \text{Diagramme d'un cône} \\ \text{Le cône a une surface de base } a_0 \text{ (indiquée par une flèche vers le cercle supérieur).} \\ \text{Le volume du cône est } v \text{ (indiqué par une flèche vers l'intérieur du cône).} \\ \text{La hauteur du cône est } l_{\max} \text{ (indiquée par une double flèche verticale à droite).} \end{array} \quad (\text{Éq. 1-1})$$

Les valeurs limites de g peuvent être aisément trouvées pour un agrégat de géométrie connue en utilisant la condition de fluidité des chaînes ($l \leq l_{\max}$) et en estimant le nombre de molécules dans la micelle, nombre obtenu à la fois par le rapport entre la surface de l'agrégat et a_0 et par le rapport entre son volume et v . Le Tableau 1-1 résume les différentes structures micellaires formées suivant la valeur de g .²¹

$g = \frac{v}{a_0 \times l_{\max}}$	Structures
$g < 1/3$	Micelles sphériques
$g = 1/2 \text{ à } 1/3$	Micelles cylindriques
$g = 1/2 \text{ à } 1$	Bicouches (Vésicules)
$g = 1 \text{ à } 2$	Bicouches (Membranes)
$g = 2 \text{ à } 3$	Micelles cylindriques inverses
$g > 3$	Micelles sphériques inverses

Tableau 1-1 : Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur g ²¹

La forme des micelles dépend également de la température et de la concentration en tensioactif. Le diagramme de phase schématisé d'un tensioactif cationique dans l'eau ($C_{16}TMA^+$), représenté sur la Figure 1-3, permet de prévoir le type de structuration adoptée en fonction de ces deux paramètres.

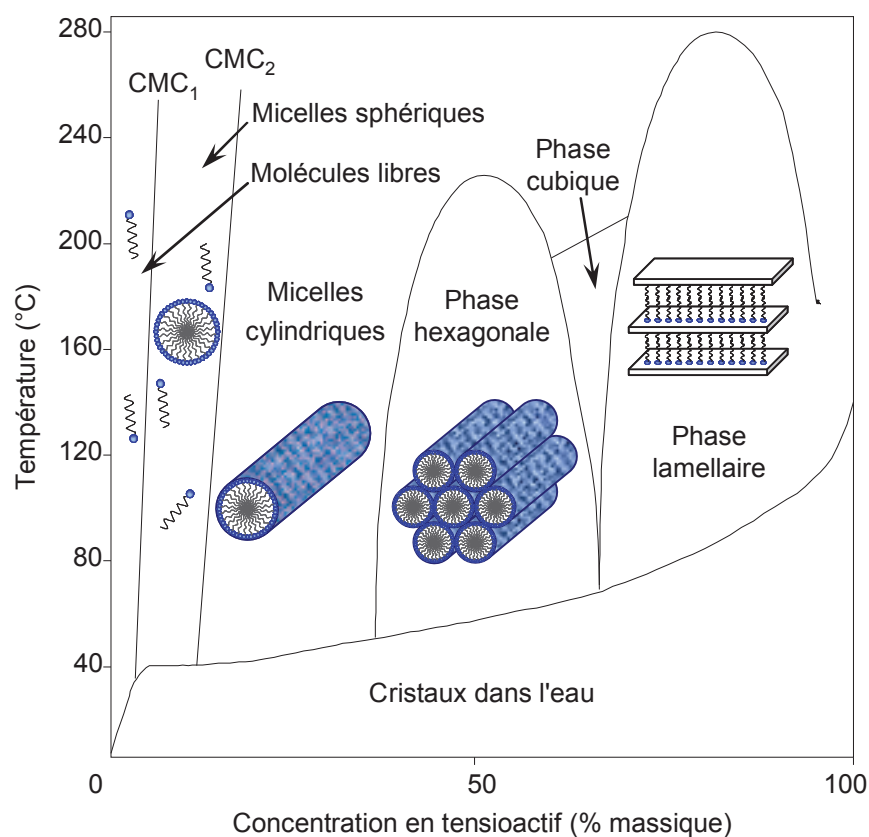


Figure 1-3 : Diagramme de phase du $C_{16}TMA^+$ dans l'eau²⁴

A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de molécules libres dissoutes dans la solution. Lorsque la concentration en tensioactif est légèrement plus importante et atteint la CMC, il existe un équilibre entre les molécules de tensioactif individuelles et celles qui forment de petits agrégats sphériques (micelles). A des concentrations supérieures, lorsque la teneur en solvant présente entre les micelles diminue, ces micelles sphériques peuvent coalescer pour former des micelles cylindriques allongées. Si la concentration en tensioactif est encore augmentée, les mésophases cristal liquide cubique et lamellaire peuvent être obtenue. Pour des concentrations vraiment très élevées, il est possible d'obtenir des "phases inverses" dans lesquelles l'eau est emprisonnée à l'intérieur des micelles et les têtes hydrophiles pointent vers le centre tandis que les queues hydrophobes sont déployées à l'extérieur.

Au-delà de la CMC, les molécules de tensioactifs s'organisent donc sous la forme de micelles qui peuvent prendre différentes formes suivant les conditions. La mise en contact de précurseurs minéraux polycondensables avec ces micelles entraîne dans certaines conditions de température et de pH la précipitation d'un solide constitué de parois minérales amorphes et de mésopores au sein desquels se trouvent les micelles. L'obtention de solides mésostructurés nécessite donc des interactions s'établissant entre la tête polaire du tensioactif (S) se trouvant à la surface des micelles et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être chargée positivement ou négativement selon les conditions de synthèse ou peut se présenter sous la forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés. Différents types d'interactions mises en jeu entre ces deux phases ont été mis en évidence :

- **Electrostatique** : ^{25,26,27}

- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique et de charges opposées S^+I^- ou S^-I^+ .
- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion (X^- ou M^+) : $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$.
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion : $(S^0H^+)(X^-I^+)$.

- **Liaisons hydrogène :** ^{28,29}

- Le tensioactif non ionique et le précurseur inorganique, qui se présente sous la forme d'un hydroxyde très faiblement chargé, interagissent grâce à une liaison hydrogène : S^0I^0 .
- Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous la forme d'un hydroxyde : N^0I^0 . La notation utilisée est différente du cas précédent, les amines pouvant être partiellement protonées, selon les conditions de synthèse.

- **Liaisons covalentes :** ³⁰

- Une partie du précurseur inorganique I contient une chaîne alkyle hydrophobe S qui joue le rôle de tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique (S-I).

Ces différents types d'interaction sont schématisés sur la Figure 1-4.

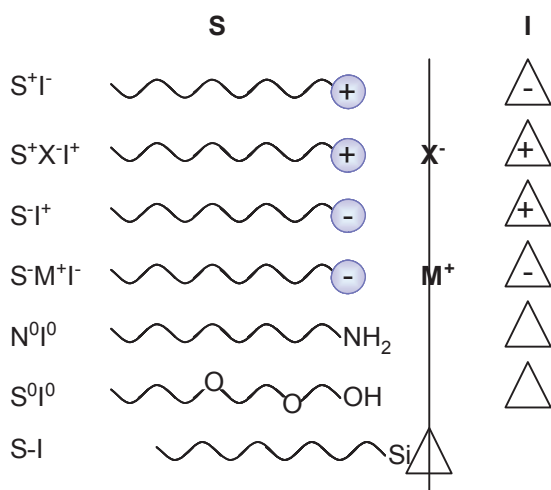


Figure 1-4 : Différents types d'interaction entre un tensioactif (S) et une phase inorganique (I) ³¹

Depuis la découverte des matériaux mésostructurés par des tensioactifs, plusieurs équipes, telles que Beck *et al.*,⁸ Chen *et al.*,³² Galarneau *et al.*,³³ Steel *et al.*,³⁴ Monnier *et al.*,³⁵ Firouzi *et al.*³⁶ ou Frasci *et al.*³⁷ ont tenté de comprendre le mécanisme de formation de ces matériaux. Il n'y a probablement pas un seul mécanisme de formation valable pour tous les types de solides mésoporeux. Toutes les équipes s'accordent cependant à dire que les solides mésoporeux organisés se forment par polycondensation d'espèces minérales autour des surfaces hydrophiles des micelles de tensioactifs et qu'il existe une analogie entre la structure du réseau poreux occupé par les molécules de tensioactifs et les mésophases cristalline formées par ces molécules. Il est possible de schématiser le processus de synthèse d'un solide mésoporeux, comme présenté sur la Figure 1-5.

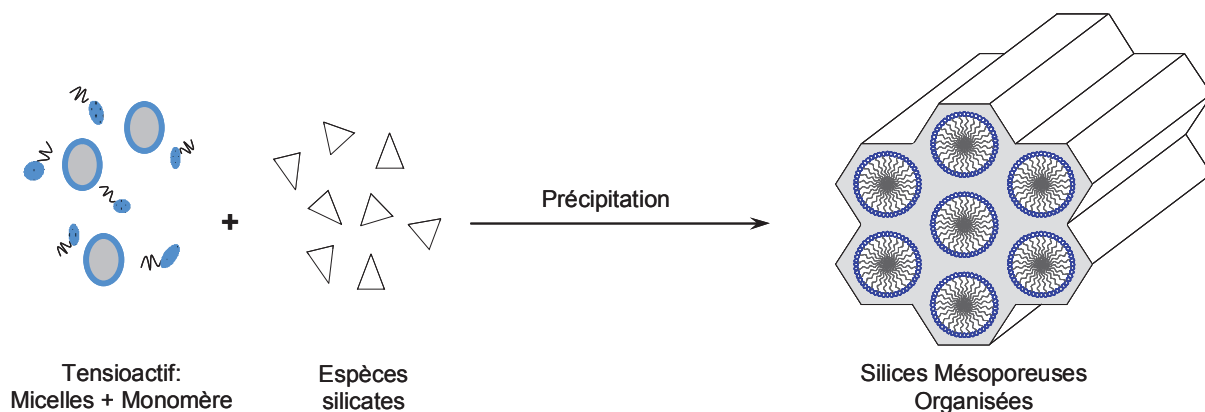


Figure 1-5 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux de type MCM-41

En résumé, les tensioactifs forment des micelles dont la morphologie évolue pendant la synthèse et les espèces siliciques se condensent autour de ces micelles, formant ainsi un réseau minéral continu. Les caractéristiques du matériau obtenu peuvent varier avec la nature du tensioactif, sa concentration, la température, le pH, la nature solvant, etc...

C- Matériaux mésoporeux de la famille M41S

Ce paragraphe décrit les matériaux mésoporeux de la famille M41S, et en particulier la structure MCM-41 qui sera étudiée dans la suite du manuscrit. En effet, dans le cadre de ce travail, les silices mésoporeuses de type MCM-41 ont été utilisées en tant que matrice hôte pour l'encapsulation de molécules organiques car les conditions de synthèse douces (pression atmosphérique, température $\leq 90^{\circ}\text{C}$) de ces SMO sont adaptées aux principes actifs étudiés et car les réactifs nécessaires à leur synthèse sont autorisés par l'industrie cosmétique. En particulier, le tensioactif de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^{+}$ est couramment utilisé dans les formulations cosmétiques car il présente des propriétés bactéricides.

Les premiers matériaux mésoporeux organisés, synthétisés initialement dans les années 70¹¹ mais dont les propriétés ont été identifiées pour la première fois dans les années 90 par les chercheurs de la société Mobil Oil,^{7,8} ont été regroupés en une famille nommée M41S. Ce groupe de matériaux comprend notamment les phases MCM-41, qui présente un arrangement hexagonal de mésopores cylindriques (Figure 1-6a), MCM-48 de symétrie cubique (Figure 1-6b), et enfin MCM-50 de structure lamellaire (Figure 1-6c). Les différentes structures sont représentées sur la Figure 1-6.

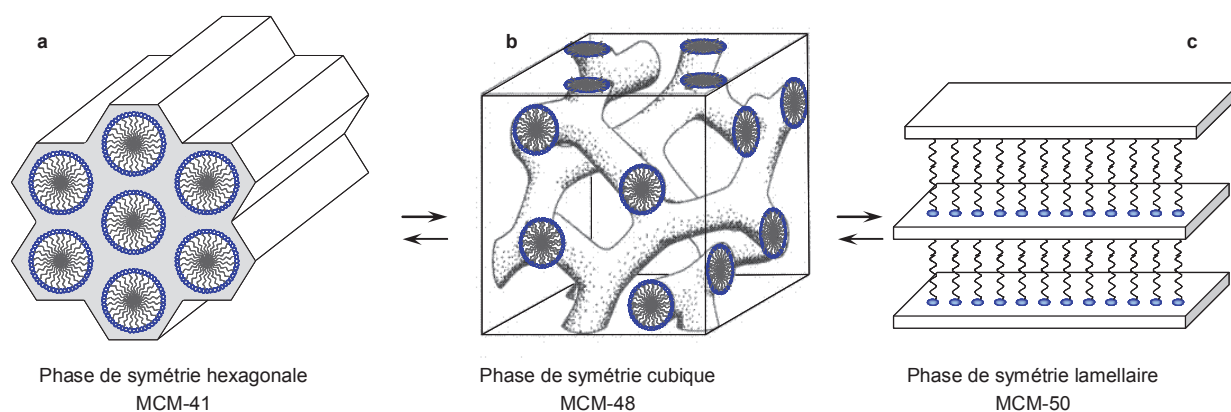


Figure 1-6 : Schéma des différentes phases mésostructurées de la famille M41S^{7,8}

Parmi les paramètres de synthèse permettant d'obtenir ces matériaux, le rapport molaire tensioactif / silice permet de sélectionner le type de structure obtenue.⁸ En effet, celle-ci peut être modifiée en faisant varier uniquement ce rapport. Par exemple, lorsque le chlorure de cétyltriméthylammonium ($C_{16}TMACl$: $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Cl^-$) est utilisé comme tensioactif :

- Pour un rapport $C_{16}TMA^+ / Si < 1$, une structure hexagonale (MCM-41) est formée.
- Avec un rapport $C_{16}TMA^+ / Si \approx 1$, une structure cubique (MCM-48) est obtenue.
- Lorsque $1 < C_{16}TMA^+ / Si < 2$, une structure lamellaire (MCM-50) est formée.
- Pour $C_{16}TMA^+ / Si \approx 2$, un octamère cubique est obtenu.

Silva *et al.*³⁸ ont montré que la présence d'anions fluorure peut entraîner la formation d'une phase hexagonale même pour un rapport $C_{16}TMA^+ / Si$ égal à 2.

La SMO de type MCM-41, qui nous intéresse dans ce travail, est la SMO la plus étudiée. Initialement, elle a été synthétisée par voie hydrothermale à 150°C à partir d'un mélange basique à base d'alumine (Catapal) et de silicate de tétraméthylammonium en présence de $C_{16}TMACl$ dans lequel 30 % des ions chlorure étaient substitués par des ions hydroxyle.³⁶ Le matériau est récupéré par filtration puis séché. La porosité peut alors éventuellement être libérée par élimination de la matière organique lors d'une calcination sous air. Depuis, de nombreux modes opératoires ont été publiés, notamment concernant la synthèse des matériaux de type MCM-41 purement siliciques qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de ce travail. Parmi les protocoles publiés, ceux permettant de synthétiser des SMO de type MCM-41 à température ambiante ont été sélectionnés afin d'éviter une dégradation thermique éventuelle du principe actif au cours de la synthèse. Il

s'agit des modes opératoires publiés par Voegtlin *et al.*³⁹ et Burkett *et al.*⁴⁰, utilisant respectivement le silicate de sodium (SiNa) et le tétraéthoxysilane (TEOS) en tant que précurseur de silice.

Différents travaux ont également été entrepris pour modifier les caractéristiques de la structure de type MCM-41. Par exemple, plusieurs paramètres de synthèse ont été modifiés tels que la nature des sources de silice et d'aluminium, le type de tensioactif, les rapports silicium / tensioactif ou silicium / aluminium, la température de synthèse, le pH, la nature des tensioactifs, etc... Parmi les travaux les plus importants, il est nécessaire de souligner que Beck *et al.*⁴¹ ont examiné l'influence de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif (de type C_nTMA^+) et de la température de synthèse sur la structure formée. Ainsi, pour $8 \leq n \leq 16$ et pour une température de synthèse de 100°C ou 150°C, une structure de type MCM-41 est obtenue. De plus, il a été montré que plus la chaîne alkyle est longue et plus le diamètre des pores dans le matériau obtenu est élevé.^{7,8} En revanche, l'utilisation d'ions alkylammonium à chaîne courte (C_6TMA^+) conduit soit à une phase amorphe à 100°C, soit à une structure zéolithique à 150°C.⁴¹ En outre, pour obtenir des diamètres de pores supérieurs à 4,5 nm, il est nécessaire d'ajouter des additifs organiques tels que le mésitylène^{7,8} (1,3,5-triméthylbenzène, TMB) ou un alcane⁴² qui se placent dans la partie hydrophobe de la micelle, ce qui induit une expansion des micelles de tensioactifs et par la suite l'augmentation de la taille des canaux du solide mésoporeux jusqu'à des diamètres de 10 nm. L'ajout d'alcanes, et en particulier de décane, ou de deux agents gonflants tels que le décane et le TMB, permet d'obtenir des matériaux très réguliers qui présentent une très grande expansion de la taille des pores. Les phases MCM-41 et MCM-48 peuvent alors être obtenues par variation du rapport TMB / décane, comme l'ont montré Blin *et al.*^{43,44}

Diverses techniques de caractérisation sont utilisées pour analyser les solides mésoporeux synthétisés, telles que la diffraction de rayons X, la manométrie d'adsorption / désorption d'azote à 77 K (après extraction du tensioactif), les microscopies électroniques (à balayage et en transmission) ou la RMN du solide. L'ensemble de ces techniques, dont les principes et les conditions expérimentales sont décrits dans le Chapitre 2, permet de déterminer les propriétés spécifiques des matériaux. Celles caractéristiques des matériaux de type MCM-41 sont décrites dans la suite du paragraphe:

✓ Diffraction de rayons X (DRX)

Du fait que le matériau de type MCM-41 ne soit pas cristallisé, c'est-à-dire qu'il ne présente pas d'ordre rigoureux dans la position des atomes, aucun pic de diffraction ne devrait être observé en DRX. Cependant, le diffractogramme de rayons X du solide de type MCM-41 brut de synthèse présente quatre pics de diffraction, indexables en symétrie hexagonale (P6mm, Figure 1-7).

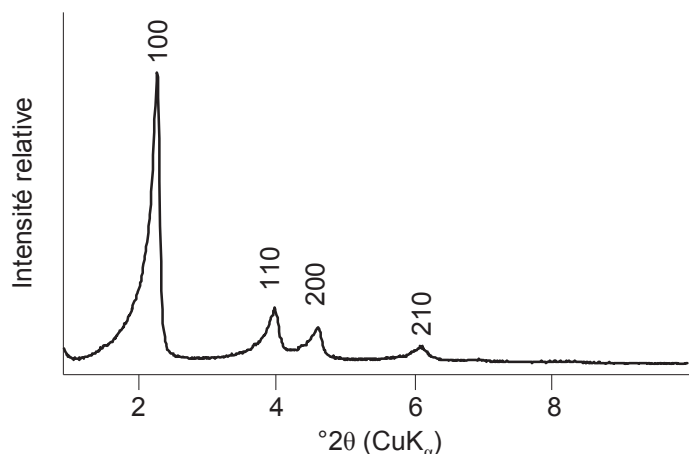


Figure 1-7 : Diffractogramme de rayons X sur poudre d'un matériau de type MCM-41 présentant une symétrie hexagonale (P6mm).⁸

Ces pics sont dus à la périodicité des pores, la charpente restant amorphe. Les distances réticulaires correspondant à la périodicité des canaux cylindriques étant très grandes (de l'ordre de quelques nanomètres), les pics de diffraction se situent généralement dans un domaine restreint aux bas angles ($2\theta < 8^\circ$). Lors de la calcination, les pics de diffraction sont décalés vers les plus grands angles : il y a contraction du réseau jusqu'à 25 % suivant les conditions de synthèse. Ce type de diffractogramme indique un bon degré d'organisation des canaux. Un faible degré d'organisation se traduit par la présence d'un seul pic large, comme dans le cas des matériaux à structure vermiculaire type MSU (MSU : Michigan State University).¹⁵ Aucun pic n'est observé pour des angles supérieurs à $8^\circ 2\theta$ en raison du caractère amorphe de la charpente minérale.

✓ Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Les clichés MET des matériaux de type MCM-41 montrent un arrangement uniforme de pores présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille" (Figure 1-8).

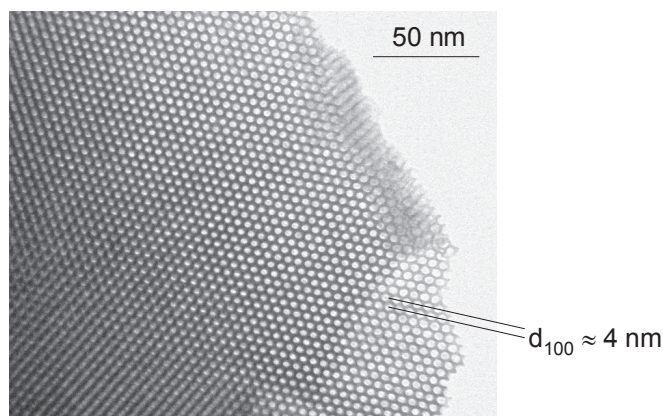


Figure 1-8 : Cliché de microscopie électronique en transmission d'une SMO de type MCM-41

✓ Physisorption d'azote

La phase MCM-41 se caractérise également par une isotherme d'adsorption / désorption d'azote de type IV selon la classification de l'IUPAC¹ et ne présente pas d'hystérèse lorsque le diamètre des pores est d'environ 4 nm (Figure 1-9a). En effet, l'isotherme est complètement réversible lorsque les pores sont cylindriques, de dimension uniforme et de distribution en taille très étroite. Lorsque le diamètre des pores est plus important⁴⁵ ou que l'adsorbant utilisé est l'oxygène ou l'argon,⁴⁶ l'isotherme d'adsorption, toujours de type IV, présente une hystérèse (Figure 1-9b).

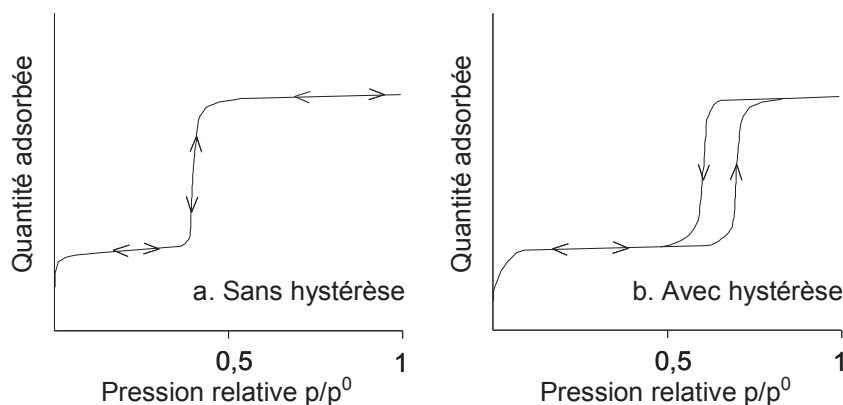


Figure 1-9 : Isothermes d'adsorption / désorption de type IV caractéristique d'une SMO de type MCM-41

Ces isothermes permettent d'avoir accès aux propriétés texturales des SMO de type MCM-41 telles que la surface spécifique (jusqu'à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), le volume poreux (compris entre 1 et $2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), le diamètre des pores (compris entre 2 nm et 15 nm). Elles permettent également de déterminer la distribution en taille des pores.

✓ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{29}Si

Ce type de caractérisation permet d'informer sur l'environnement des atomes de silicium et par conséquent sur le degré de condensation du réseau de silice. En fonction de la nature et du nombre de liaisons siloxane autour de l'atome de Si, son déplacement chimique isotrope (σ_0 , position de la résonance) est différent. Dans le cas des SMO de type MCM-41, il n'y a que des espèces de type Q_n ($2 \leq n \leq 4$), qui correspondent à des enchaînements de type $\text{Si}-(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$. La Figure 1-10 représente les différentes espèces de type Q_n , ainsi que la gamme de déplacements chimiques dans lesquelles ces résonances sont généralement observées.⁴⁷

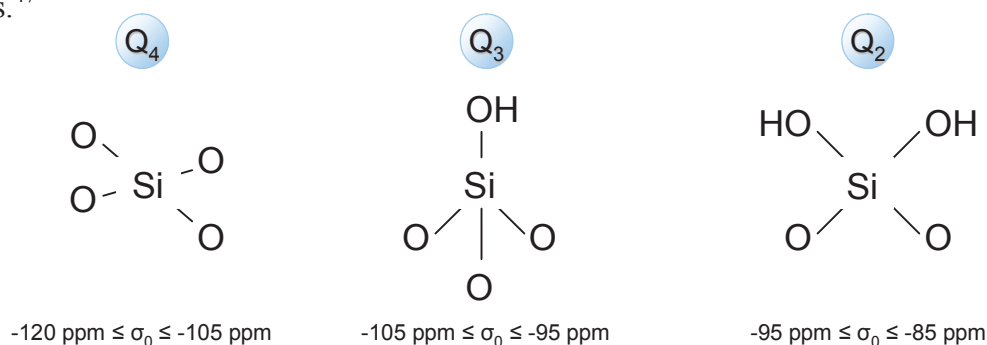


Figure 1-10 : Représentation des différentes espèces de type Q_n

Plus la proportion d'espèces de type Q_4 est grande, plus le nombre de défauts de type groupement silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) est faible et donc plus le degré de condensation de la silice est élevé. La Figure 1-11 montre un exemple de spectre RMN ^{29}Si obtenu pour une SMO de type MCM-41. Trois résonances à environ -110 ppm, -100 ppm et -90 ppm, correspondant respectivement aux unités Q_4 , Q_3 et Q_2 , sont détectées. Après calcination, la proportion d'unités Q_4 augmente au détriment des unités Q_2 et/ou Q_3 en raison notamment de la condensation des groupements silanol présents dans les espèces Q_2 et Q_3 .

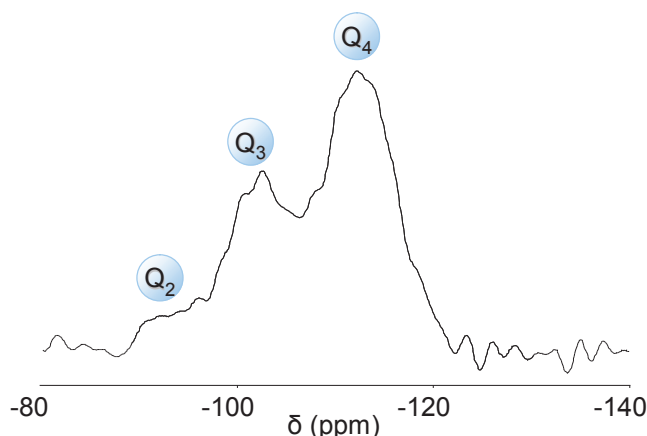


Figure 1-11 : Spectre RMN ^{29}Si MAS-Dec d'une silice mésoporeuse de type MCM-41

D- Domaines d'applications des silices mésoporeuses organisées

Depuis leur découverte, les matériaux mésoporeux organisés ont suscité un vif intérêt. En effet, ces matériaux possèdent une surface spécifique importante (jusqu'à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et des pores de diamètre élevé (20 - 150 Å) présentant une distribution en taille étroite, ce qui les rend potentiellement intéressant pour un large éventail d'applications.

Par exemple, les matériaux mésoporeux sont utilisés dans les domaines de l'optique,⁴⁸ des capteurs,⁴⁹ des procédés de séparation^{50,51} ou encore en tant que phase stationnaire en chromatographie liquide haute performance (HPLC).⁵²

Récemment, des efforts importants ont été consacrés à la fonctionnalisation des matériaux mésoporeux dans le but de les adapter à des applications spécifiques. En particulier, la grande dimension des pores et leur distribution étroite en taille leur confère un fort potentiel pour la chimie d'inclusion.⁵³ Par exemple, les supports avec des pores larges sont d'un grand intérêt pour de nombreuses applications catalytiques, qui exigent l'introduction au sein des pores de centres catalytiques accessibles tels que des clusters de métaux,⁵⁴ des complexes de métaux⁵⁵ ou des ions.⁵⁶ Un autre domaine d'intérêt contemporain est l'incorporation d'éléments de transition tels que l'argent (Ag) pour générer des "nanofils" de métal continus au sein des pores.⁵⁷ Les pores des silices mésoporeuses sont également utilisés comme nano-réacteurs pour plusieurs applications telles que la polymérisation des oléfines.⁵⁸ La porosité est aussi employée pour la synthèse de nanocomposites silice mésoporeuse / polymères grâce à l'inclusion et la polymérisation de monomères.⁵⁹

En relation avec la recherche dans le domaine de l'inclusion de composés chimiques au sein de matériaux mésoporeux, la dernière décennie a montré un grand intérêt concernant l'utilisation de ces matériaux pour l'encapsulation de molécules organiques. Cet engouement est en grande partie dû à l'utilité de ces molécules organiques dans le domaine de la médecine, de l'agriculture ou de l'industrie cosmétique, en fonction du type de molécule encapsulée.^{60,61} Le travail effectué durant cette thèse s'est plus particulièrement axé sur l'encapsulation au sein de silices mésoporeuses de principes actifs utilisés dans l'industrie cosmétique.

II- Filtres UV et colorants utilisés dans l'industrie cosmétique

Les produits cosmétiques occupent une place très importante dans notre vie quotidienne. Pour répondre aux exigences croissantes des consommateurs, les marques proposent des produits toujours plus performants basés sur des concepts innovants. L'efficacité et la performance des produits cosmétiques sont en grande partie dues aux principes actifs présents au sein des formulations, tels que les vitamines, les anti-rides, les anti-oxydants, les conservateurs, etc... Durant cette thèse, deux grandes familles de principes actifs ont été étudiés : les filtres UV et les colorants.

A- Les filtres UV

L'épaisseur de la couche d'ozone ayant diminué depuis quelques décennies, les hommes sont exposés à des doses de rayonnement solaire de plus en plus importantes.⁶² Ces rayons sont classés selon trois catégories : les infrarouges (50 %), la lumière visible (40 %) et les ultraviolets (UV, 10 %). Ces derniers sont de plus grande énergie et peuvent être décomposés en UV-B (290-320 nm) et UV-A (320-400 nm). Ils sont les plus dangereux et peuvent provoquer des dommages sur la peau.⁶³ L'exposition au rayonnement UV est un facteur important dans le vieillissement prématuré de la peau et dans l'apparition des cancers cutanés.^{64,65,66} La connaissance des effets néfastes du rayonnement solaire a entraîné un besoin croissant en protection solaire efficace, c'est pourquoi de plus en plus de consommateurs utilisent des crèmes solaires pour éviter les désagréments causés par le soleil.^{67,68}

Au sein de ces crèmes solaires, deux types de protecteurs sont actuellement utilisés : les écrans minéraux (TiO_2 ...), qui absorbent et / ou réfléchissent les rayons solaires, et les filtres organiques qui sont des molécules aromatiques possédant un spectre d'absorption dans l'UV. Au cours de cette thèse, deux composés organiques fréquemment utilisés en tant que filtre UV ont été étudiés : l'acide sulfonique phénylbenzimidazole,^{67,69} molécule hydrophile plus couramment appelé Parsol HS, et l'octylméthoxycinnamate,^{67,71} filtre lipophile également nommé Parsol MCX. Ces filtres UV ont été choisis car ils présentent des toxicités différentes, le Parsol HS étant répertorié comme plus nocif, mais également à cause de leur caractère respectif hydrophile et lipophile. De plus, d'après la modélisation moléculaire de ces filtres UV (effectuée par Intertek ASG), les volumes d'une de ces molécules sont respectivement de l'ordre de $0,25 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ et 10^{-21} cm^3 , ce qui laisse envisager des taux d'encapsulation respectifs de 75 et 50 % en masse pour un volume poreux de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les formules chimiques semi-développées, la masse molaire, l'aspect, le coefficient de partage eau / octanol ($K_{o/w}$)⁷⁰ indiquant le caractère hydrophile ou lipophile de la molécule et les longueurs d'onde correspondant à l'absorbance maximale en milieu solvant de ces filtres UV sont consignés sur la Figure 1-12.

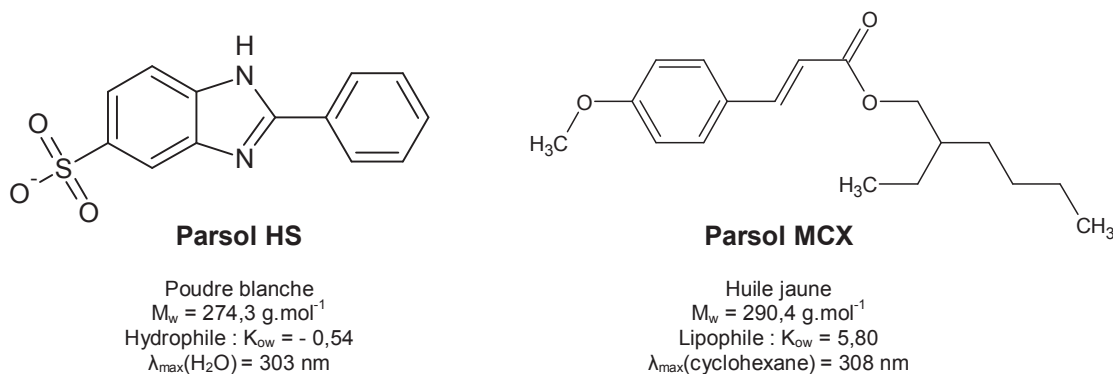


Figure 1-12 : Formules chimiques, aspect, masses molaires, $K_{o/w}$ et λ_{max} des filtres UV

Ces deux molécules sont classées comme des filtres UV-B car elles absorbent plus efficacement les plus courtes longueurs d'ondes du rayonnement UV (290 nm - 320 nm), considérées comme les plus néfastes^{63,66} car elles causent des dommages immédiats telles que des brûlures ou des érythèmes (rougeur de la peau).

Les filtres UV organiques sont des composés qui diminuent la dose de rayons UV atteignant la peau en absorbant ce rayonnement grâce au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire de faible énergie à une orbitale moléculaire de plus haute énergie. La molécule activée dissipe alors l'excès d'énergie sous la forme de chaleur, par fluorescence, phosphorescence, interaction avec des molécules voisines ou en subissant des modifications photochimiques.^{71,72} Ce dernier mécanisme réduit non seulement l'efficacité d'absorption de la molécule,^{73,74} mais peut également conduire à l'accumulation sur la peau de produits de dégradation nocifs qui ont été identifiés comme potentiellement responsables de l'irritation et des allergies provoquées par l'utilisation de crèmes solaires.^{75,76} Par conséquent, il faut porter une attention particulière à la photostabilité des filtres UV et / ou s'assurer que ces filtres et leurs produits de dégradation ne soient jamais en contact avec la peau du consommateur. Dans le but d'empêcher ce contact, ces filtres UV ont été encapsulés avec succès au sein de matrices inorganiques telles que les argiles,⁷⁷ ou organiques telles que l'éthylcellulose⁷⁸ ou les cyclodextrines.⁷⁹ Certains systèmes d'encapsulation de filtres UV au sein de matrices de type cire organique ou silice sont actuellement commercialement disponibles, comme Solgel de Merck, Silasoma de Seppic et Suncaps de Bomann. Cependant l'ensemble de ces systèmes a rapidement montré des faiblesses telles que des problèmes de stabilité dans le temps, avec par

exemple un relargage des molécules actives lors de la formulation ou du contact avec la sueur présente sur la peau, et des taux d'encapsulation en principe actif trop faibles (≤ 20 % en masse). Comme indiqué auparavant, ces inconvénients ont freiné le développement de l'encapsulation de filtres UV pour des applications cosmétiques, notamment car un taux d'encapsulation faible peut entraîner un taux de charge élevé dans la formulation qui pourrait être néfaste aux propriétés sensorielles liées au toucher du produit. Une stratégie innovante, qui consiste à encapsuler ces filtres UV au sein de silices mésoporeuses, a été utilisée au cours de cette thèse. En effet, ce type de matériau possède un grand volume poreux ce qui peut permettre d'obtenir un taux d'encapsulation élevé et une bonne stabilité de l'encapsulation.

B- Les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Elles peuvent être de type organique ou inorganique, naturelle ou synthétique, et se différencient par leur structure chimique. Il existe une distinction entre les colorants et les pigments, qui tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat : les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont dispersés, contrairement aux colorants.

Les premières utilisations de matières colorantes naturelles en cosmétique sont presque aussi anciennes que l'Homme. Lors de la Préhistoire, les Hommes utilisaient des pigments minéraux mélangés à des corps gras pour réaliser de la peinture corporelle. Sous l'Antiquité, des peuples entiers comme les Egyptiens, les Babyloniens ou les Hébreux utilisaient les colorants pour décorer leur corps et leur visage. Les civilisations antiques du Moyen-Orient paraissaient s'intéresser surtout aux yeux, puisque les cosmétiques comme le khôl (fard pour les yeux, de couleur noir ou gris), leur servaient de protection contre les mouches et le soleil éblouissant.⁸⁰

Le premier colorant synthétique organique, la mauvéine, a été préparé par William Henry Perkin en 1856.^{81,82,83} Sa découverte marque le début de l'industrie des colorants synthétiques. Ces colorants bon marché et faciles à industrialiser ont très rapidement remplacé la majorité des colorants naturels. Depuis le XX^{ème} siècle, la gamme importante de colorants à disposition permet d'obtenir des couleurs de plus en plus diverses et variées, ce qui implique une augmentation massive d'utilisation de produits cosmétiques permettant de colorer différentes parties du corps humains (joues, lèvres, cheveux...).

Durant cette thèse, six colorants largement utilisés par l'industrie cosmétique ont été utilisés : cinq colorants synthétiques et un naturel. Ce dernier, le Carmin, est également appelé

rouge de cochenille car il est obtenu à partir d'insectes nommés *Dactylopius Coccus* ou plus couramment cochenille.⁸⁴ Il est un des rares colorants anthraquinoniques naturels encore utilisés dans l'industrie. Les colorants synthétiques étudiés dans le cadre de ce travail sont de type azoïques (Red 33, Yellow 5, Yellow 6), xanthénique (Red 28) ou triarylméthane (Blue 1). Les formules chimiques semi-développées, la masse molaire, l'aspect, le coefficient de partage eau / octanol ($K_{o/w}$)⁷⁰ indiquant le caractère hydrophile ou lipophile de la molécule, et les longueurs d'onde correspondant à l'absorbance maximale en milieu solvant de ces colorants sont consignés sur la Figure 1-13.

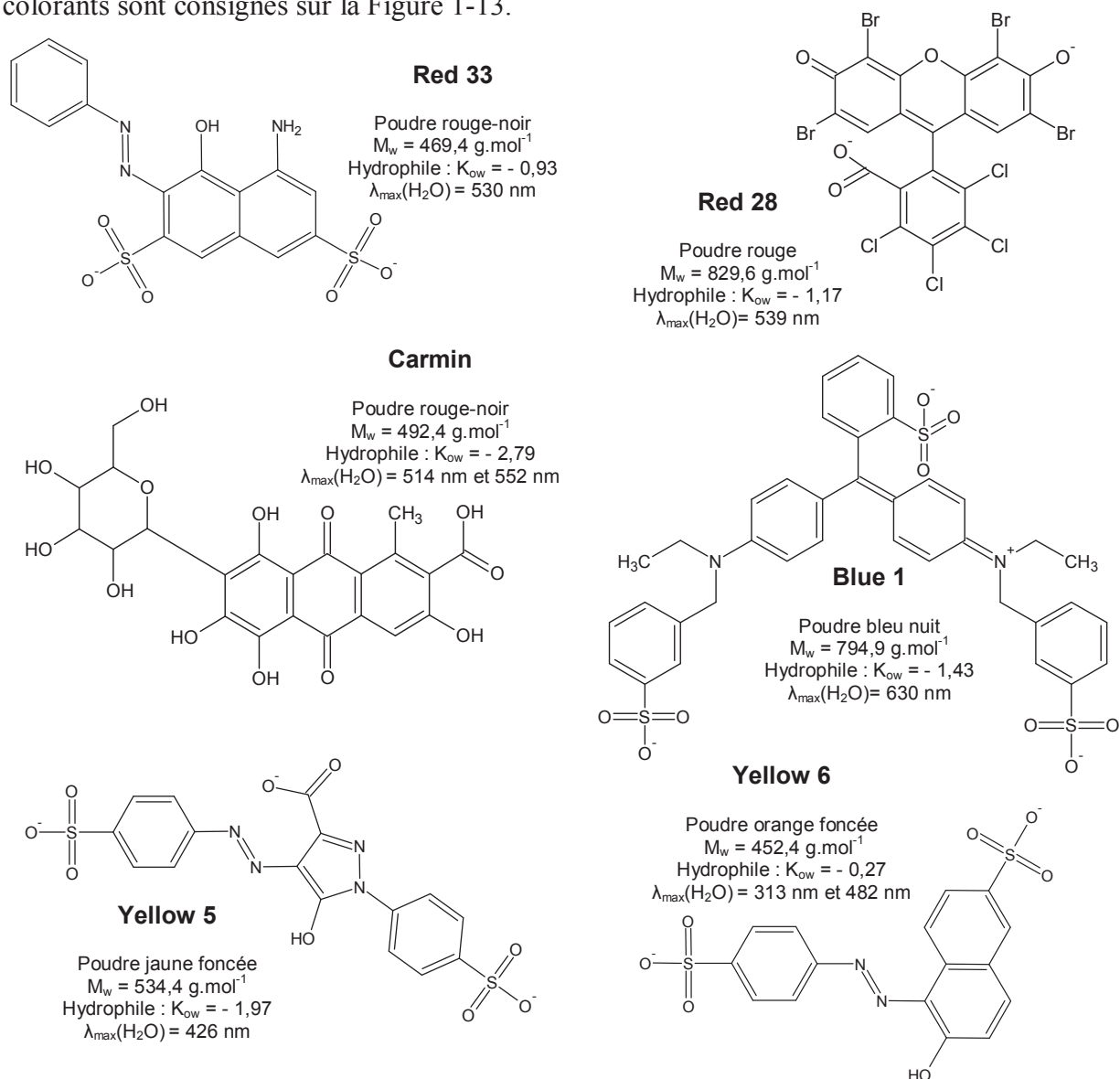


Figure 1-13 : Formules chimiques, aspect, masses molaires, caractère hydrophile et λ_{max} des colorants

Tous les colorants étudiés sont de nature hydrophile ($K_{o/w} < 0$). Après dissolution en phase aqueuse, les solutions obtenues présentent un large panel de couleurs, telles que le rouge, le rose, le bleu, le jaune ou l'orange.

Les matières colorantes étant de plus en plus utilisées dans le domaine cosmétique, elles sont également soumises à des réglementations strictes. En particulier, les molécules de principe actif ne doivent pas être à même de pénétrer au sein du corps du consommateur. L'encapsulation de molécules de colorant au sein de matrice hôte avant la formulation de produits cosmétiques est largement utilisée pour empêcher leur passage à travers la barrière cutanée de la peau, mais également pour éviter leur agrégation et leur dégradation photochimique.⁸⁵ Plusieurs études décrivant l'encapsulation de colorant au sein de matrice organique comme les cyclodextrines,^{86,87,88,89} les rotaxanes,^{90,91} ou les dendrimères^{92,93,94} ont été réalisées. L'encapsulation au sein de nanoparticules de silices^{95,96} ou par adsorption dans des silices poreuses^{97,98,99} est également très répandue, les matrices de type silicique étant particulièrement appréciées car elles sont inertes chimiquement.¹⁰⁰ Cependant, tous ces matériaux présentent des taux d'encapsulation en colorant trop faible (10 % en masse au maximum) pour des applications cosmétiques. En effet, la coloration des formulations cosmétiques est actuellement obtenue à l'aide de laques, constituées de ces mêmes colorants adsorbés sur un substrat (alumine, algue...) à l'aide d'un agent précipitant (cation Al^{3+} , Ca^{2+} ...). Les teneurs en colorant de ces laques varient entre 20 % et 50 % en masse. Néanmoins, une partie du colorant adsorbé sur ces laques est désorbé lors de la dispersion en milieu solvant, ce qui implique la présence de molécules de colorant isolées au sein de la formulation. L'encapsulation de colorants au sein des pores de silices mésoporeuses semble être une stratégie judicieuse car ces solides peuvent contenir une grande quantité de principe actif (au vu de leur volume poreux élevé) et peuvent interagir fortement avec les molécules encapsulées pour permettre une bonne stabilité de l'encapsulation.

C- Conclusion

Dans la course aux nouveautés, des contraintes réglementaires strictes limitent le développement de nouvelles molécules actives.¹⁰¹ Il devient nécessaire d'utiliser des principes actifs déjà existants et d'optimiser leur efficacité. La recherche cosmétique s'est tournée vers des méthodes d'encapsulation de principes actifs au sein de différentes matrices. La matrice hôte joue alors le rôle de barrière protectrice mais doit préserver l'efficacité des molécules actives et éventuellement faciliter leur formulation. Le but de ce travail est donc de trouver un système présentant à la fois une teneur optimale en principe actif et une bonne stabilité de l'encapsulation en milieu solvant de façon à obtenir une encapsulation permanente. Un concept inédit d'encapsulation permanente de molécules organiques au sein de silices

mésoporeuses a donc été développé dans le but d'améliorer la tolérance cutanée des principes actifs en empêchant tout contact direct entre les molécules actives et la peau du consommateur.

III- Encapsulation de principes actifs au sein de silices mésoporeuses

Malgré l'existence d'une multitude de matrices hôtes permettant l'encapsulation de molécules organiques (argiles, zéolithes, cyclodextrines, rotaxanes...), il a été montré que les silices mésoporeuses et en particulier les SMO de type MCM-41 semblent être les meilleurs candidats pour l'encapsulation de principes actifs utilisés dans l'industrie cosmétique. En effet, un taux d'encapsulation optimal est nécessaire pour minimiser le taux de charges minérales dans les formulations cosmétiques. Or, les solides mésoporeux possèdent des caractéristiques poreuses intéressantes (taille des pores variant de 2 à 15 nm, grand volume poreux compris entre 1 et 2 cm³.g⁻¹, surface spécifique importante pouvant atteindre 1000 m².g⁻¹) qui en font de bons candidats pour l'encapsulation d'une grande quantité de principes actifs. En outre, leurs conditions de synthèse de "chimie douce" sont parfaitement compatibles à celles des composés organiques, les tensioactifs de type C₁₆TMA⁺ présentent des propriétés bactéricides et la silice amorphe est approuvée par la FDA (Food and Drug Administration) comme ingrédient inactif pouvant être utilisé en pharmacopée.¹⁰²

De plus, l'encapsulation de molécules organiques sensibles dans des matrices inorganiques permet de déposer une gangue inerte autour des molécules sans altérer leurs propriétés et peut améliorer leur stabilité thermique,¹⁰³ photochimique¹⁰⁴ ou leur solubilité.¹⁰⁵ Cependant, l'encapsulation de molécules organiques au sein de SMO est très souvent utilisée pour la vectorisation de principes actifs, notamment dans l'industrie pharmaceutique. Dans ce cas, l'encapsulation a pour but de vectoriser une quantité optimale de principe actif jusqu'à son arrivée dans la zone où il fera effet, ou de le libérer progressivement dans l'organisme.¹⁰⁶ L'originalité de ce travail réside dans le fait que le but est de protéger en permanence le principe actif afin d'éviter la perte d'efficacité du produit et les contacts avec la peau. Une encapsulation permanente, sans relargage des molécules organiques au cours du temps, est donc requise.

Plusieurs méthodes d'encapsulation de molécules organiques dans les pores de la matrice hôte sont proposées dans la littérature :

✓ **L'adsorption**

Les molécules organiques peuvent être encapsulées au sein des pores de la silice mésoporeuse libérée des molécules de tensioactifs par adsorption post-synthèse.^{107,108,109} Elles sont alors présentes dans les pores uniquement grâce aux affinités entre la silice et ces molécules et aux interactions intermoléculaires dans le cas de l'adsorption en multicouches. Cette méthode possède cependant un inconvénient majeur : ces interactions sont en général très faibles, ce qui entraîne un relargage de principe actif très important en milieu solvant. D'autre part, l'adsorption peut également se faire sur la surface externe des particules. C'est pour ces deux raisons que cette méthode n'a pas été retenue pour ce travail.

✓ **L'ancrage**

A la différence de l'adsorption, l'ancrage permet la création d'interactions fortes entre les molécules organiques et la paroi silicique, sous la forme de liaisons covalentes ou iono-covalentes.^{110,111,112} Pour cela, la surface des pores est fonctionnalisée avec un groupement permettant une interaction forte avec la molécule organique. Cette fonctionnalisation peut être directe ou post-synthèse. Toutefois, lors du greffage d'une molécule organique, il y a création de liaisons chimiques et donc modification de la structure du principe actif, ce qui peut entraîner une modification de ses propriétés (optiques...). D'autre part, dans le cas de l'industrie cosmétique, les molécules actives sont référencées par des organismes de contrôle très stricts. Une modification de la structure nécessiterait donc une étude pour obtenir l'aval de ces organismes, ce qui n'est évidemment pas souhaité.

✓ **L'encapsulation in-situ**

Récemment, un concept basé sur une approche originale a été proposé pour le piégeage de molécules organiques dans des matrices inorganiques.^{113,114,115,116,117} Ce concept, nommé encapsulation *in-situ* est facile à réaliser et a l'avantage d'immobiliser une grande quantité de ces molécules organiques, sous une forme active et stable. De plus, ce type d'encapsulation nécessite peu d'étapes au cours de la synthèse, est économe en énergie car il peut se faire à température ambiante et ne nécessite pas de calcination, ce qui laisse penser qu'il est facilement industrialisable.

Le but de l'encapsulation *in-situ* est d'arriver à inclure les molécules d'intérêt pour la cosmétique dans les pores du matériau mésoporeux au cours de sa formation, de manière à ce

que ces molécules soient piégées au sein du système, ce qui augmente la stabilité du produit. Cependant, contrairement aux protocoles classiques, le tensioactif n'est pas retiré de la matrice et il va occuper une partie de la porosité, limitant ainsi la place réservée à l'encapsulation. Il est donc important de rappeler que les tensioactifs de type $C_{16}TMA^+$ sont déjà utilisés dans l'industrie cosmétique car ils sont connus pour être de bons conservateurs. Cependant, leur caractère irritant implique une limitation : leur concentration ne doit pas dépasser les 0,25 % en masse de la formulation pour les produits non rincés (rouge à lèvres...). Il n'existe en revanche aucune contrainte d'utilisation pour les produits rincés (savon, shampoing...).¹¹⁸

Le principe supposé de l'encapsulation *in-situ* est le suivant : les molécules d'actif vont se placer à proximité ou dans les micelles de tensioactif, suivant leur caractère hydrophobe ou hydrophile. Ainsi pour des actifs hydrophiles, les molécules devraient se placer à proximité des têtes polaires, alors que les actifs hydrophobes devraient se placer au sein des micelles. La silice peut alors se déposer autour des micelles, grâce à des interactions entre la silice et les molécules de tensioactif. Le principe est ainsi résumé sur la Figure 1-14.

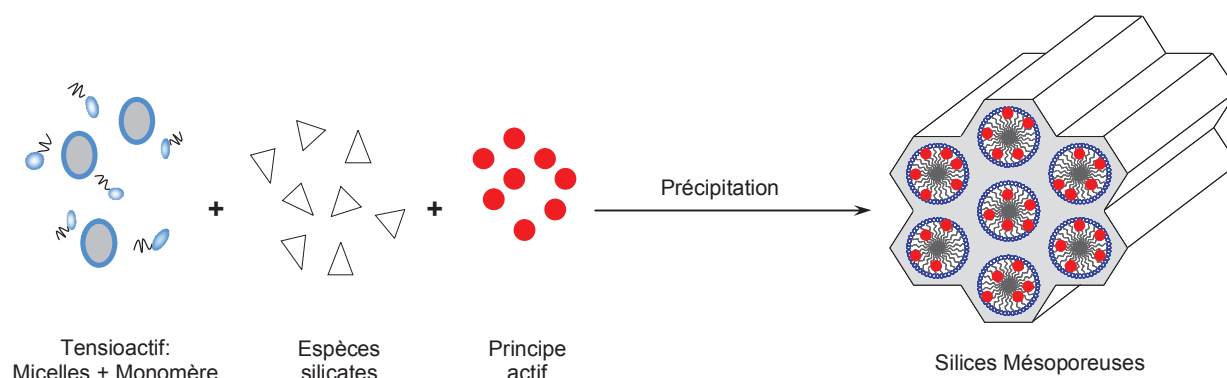


Figure 1-14 : Schéma simplifié du mécanisme d'encapsulation *in-situ* de molécules organiques au sein d'une silice mésoporeuse de type MCM-41

C'est donc cette technique originale d'encapsulation *in-situ* au sein de silices mésoporeuses qui a été retenue pour encapsuler les principes actifs cosmétiques étudiés. En effet, si comme nous l'imaginons, les principes actifs se retrouvent bien piégés dans la porosité lors de la synthèse, l'encapsulation sera maximale et le relargage minimal, ce qui représente deux points importants du cahier des charges fourni par l'industriel qui a initié ce projet de thèse.

Le cahier des charges fourni par la société Chanel Parfums-Beauté peut être résumé en quelques points:

- Les matériaux synthétisés devront se présenter sous la forme de poudre colorée pour les matériaux contenant des colorants et blanche pour les silices mésoporeuses encapsulant des filtres UV. Ils devront être agréables au toucher et sans odeur.
- Atteindre un taux d'encapsulation d'au moins 50 % en masse pour les matériaux contenant des filtres UV.
- Pour l'encapsulation de colorants : obtenir des matériaux aux propriétés (couleurs, teneur en colorant) identiques à celles des références correspondantes et actuellement utilisées par la société, constituées de colorant adsorbé sur une laque d'alumine.
- Le produit final doit être stable (taux de relargage négligeable) durant trois mois à 5°C, 20°C, 40°C et 45°C dans une phase aqueuse à pH neutre et dans une huile minérale (Marcol 82).
- Le produit final doit se présenter sous la forme de particules de taille de l'ordre du micromètre, afin d'être invisible dans la formulation et indétectables au toucher. La réglementation impose également des tailles de particules supérieures à 200 nm.
- La réglementation internationale devra être respectée du point de vue de l'innocuité.
- Après optimisation, le laboratoire devra fournir des produits finaux en grande quantité, pour évaluation, assortis d'une recommandation pour synthèse et transposition à l'échelle supérieure.

Des études effectuées préalablement sur le même projet dans le cadre de stage de Master 2¹¹⁹ ou de stage post-doctoral¹²⁰ a permis de mettre en place des protocoles de synthèse pour l'encapsulation *in-situ* et de prouver la faisabilité de l'encapsulation de filtre UV au sein de silices mésoporeuses. L'utilisation d'un plan d'expérience a également permis de montrer que la teneur en silice ne doit pas être inférieure à 20 % en masse, de façon à obtenir un matériau agréable au toucher. Cependant, à l'issue de ces études, il était toujours nécessaire d'augmenter le taux d'encapsulation pour chacun des deux filtres UV afin de se rapprocher des 50 % demandés, de vérifier la stabilité de l'encapsulation et d'effectuer une étude complète d'encapsulation de colorants.

Références bibliographiques du Chapitre 1

- ¹ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603.
- ² Janowski, F.; Heyer, W. *Poröse Gläser*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982.
- ³ Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- ⁴ Behrens, P. *Adv. Mater.*, 1993, 5, 127.
- ⁵ Yanasigawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, 63, 988.
- ⁶ Beck, J.S. *Brevet USA N° 5057296*, 1991.
- ⁷ Kresge C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C. *Nature*, 1992, 359, 710.
- ⁸ Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- ⁹ Kresge C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C. *Brevet USA N° 5102643*, 1992.
- ¹⁰ Ciola, V.; Ritsko, J.E.; Vanderpool, C.D. *Brevet USA N° 3556725*, 1971.
- ¹¹ Renzo, F.D.; Cambon, H.; Dutartre, R. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 283.
- ¹² Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G.; Feng, P.; Gier, T.E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B.F.; Schüth, F.; Stucky, G.D. *Chem.Mater.*, 1994, 6, 1176.
- ¹³ Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Stucky, G.D. *Science*, 1995, 268, 1324.
- ¹⁴ Blin, J.-L.; Léonard, A.; Su, B.-L. *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3542.
- ¹⁵ Bagshaw, S.A. ; Prouzet, É. ; Pinnavaia, T.J. *Science* 269, 1995, 1242.
- ¹⁶ Yu, C.; Yu, Y.; Zhao, D., *Chem. Comm...*, 2000, 575.
- ¹⁷ Matos, J. R.; Kruk, M.; Mercuri, L. P.; Jaroniec, M.; Zhao, L.; Kamiyama, T.; Terasaki, O.; Pinnavaia, T. J.; Liu, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 821.
- ¹⁸ Jansen, J. C.; Shan, Z.; Marchese, L.; Zhou, W.; von der Puil, N.; Maschmeyer, T. *Chem. Commun.* 2001, 713.
- ¹⁹ Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2821.
- ²⁰ Israëlachvili, J.N. *Intermolecular & Surface Forces*, Ed. Academic Press Limited, London 1985.
- ²¹ Israëlachvili, J.N.; Mitchell, D. J.; Niham, B. W. *Faraday Trans. II*, 1976, 72, 1525.

- ²² Fennel Evans, D.; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain, Advances in Interfacial Engineering Series*, VCH Publ., USA, 1994.
- ²³ Mitchell, D.J.; Niham, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 43, 426.
- ²⁴ Raman, N.; Anderson, M.; Brinker, C. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1682.
- ²⁵ Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.S.; Stucky, G.D.; Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. *Science*, 1993, 261, 1299.
- ²⁶ Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 680.
- ²⁷ Tanev, P.T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T.J. *Nature*, 1994, 368, 321.
- ²⁸ Voegtlin, A.C.; Ruch, F.; Guth, J.L.; Patarin, J.; Huve, L. *Microporous Mater.*, 1997, 9, 95.
- ²⁹ Attard, G.S.; Glyde, J.C.; Göltner, C.G. *Nature*, 1995, 378, 366.
- ³⁰ Ryoo, R.; Man Kim, J. *Chem. Commun.*, 1995, 711.
- ³¹ Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 515.
- ³² Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.*, 1993, 2, 27.
- ³³ Ottaviani, M.F.; Galarneau, A.; Desplandier-Giscard, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44–45, 1.
- ³⁴ Steel, A.; Carr, S. W.; Anderson, M. W. *Chem. Commun.*, 1994, 1571.
- ³⁵ Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science*, 1993, 261, 1299.
- ³⁶ Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science*, 1995, 267, 1138.
- ³⁷ Frasc, J.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J. *Langmuir* 2000, 16, 9049.
- ³⁸ Silva, F. H. P.; Pastore, H. O. *Chem. Commun.* 1996, 833.
- ³⁹ Voegtlin A.C.; Matijasic A.; Patarin J.; Sauerland C.; Grillet Y.; Huve L. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 137.
- ⁴⁰ Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.*, 1996, 1367.
- ⁴¹ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Schramm, S. E. *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1816.
- ⁴² Ulagappan, N.; Rao, C.N.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2759.

- ⁴³ Blin, J.L.; Otjacques, C.; Herrier, G.; Bao-Lian, S. *Langmuir*, 2000, 16, 4229 ; 2000, 18, 5303.
- ⁴⁴ Blin, J.L. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 57 ; 2000, 129, 75.
- ⁴⁵ Llewellyn, P. L.; Grillet, Y.; Schüth, F.; Reichert H.; Unger, K. K. *Microporous Mater.*, 1994, 3, 345.
- ⁴⁶ Branton, P. J.; Hall, P. G.; Sing, K. S. W.; Reichert, H.; Schüth F.; Unger, K. K. *Faraday Trans.*, 1994, 90, 2965.
- ⁴⁷ Engelhardt, G.; Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, UK, 1987, p. 77.
- ⁴⁸ Corma, A.; Fornb, V.; Garcia, H.; Miranda, M. A.; Sabater, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9767.
- ⁴⁹ Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S.-Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1225.
- ⁵⁰ Kuznetsova, L.I.; Yurchenko, E.N.; Maksimovskaya, R.I.; Matveev, K.I. *Sov. J. Cord. Chem.*, 1976, 2, 55.
- ⁵¹ Maksimovskaya, R.I.; Fedotov, M.A. ; Mastikhin, V.M.; Kuznetsova, L.I.; Matveev, K.I. *Dokl. Phys. Chem.*, 1978, 240, 422.
- ⁵² Gallis, K. W.; Araujo, J. T.; Duff, K. J.; Moore, J. G.; Landry, C. C. *Adv. Materials*, 1999, 11, 1452.
- ⁵³ Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 2950-2963.
- ⁵⁴ Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kim, J. M.; Howe, R. *Catal. Lett.* 37, 1996, 29.
- ⁵⁵ Böhlmann, W.; Schandert, K.; Pöppl, A.; Semmelhack, H. C. *Zeolites*, 1997, 19, 297.
- ⁵⁶ Hartmann, M.; Pöppl, A.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 17494.
- ⁵⁷ Worboys, L.M.; Edward, P. P.; Anderson, P. A. *Chem. Comm.*, 2002, 2894.
- ⁵⁸ Sano, T.; Oumi, Y. *Catal. Surv. Asia*, 8, 2004, 4, 295.
- ⁵⁹ Valsesia, P.; Beretta, M.; Bracco, S.; Comotti A.; Sozzani, P. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 551.
- ⁶⁰ Langer, R. *Nature*, 1998, 392, 5.
- ⁶¹ Park, K. *Controlled Drug Delivery: Challenges and Strategies*, American Chemical Society: Washington DC, 1997, 629.
- ⁶² Molen, R.G.; Van der Hurks, H.M.H.; Out-Luiting, C.; Spies, F.; Noordende, J.M.; Van't Koerten, H.K.; Mommas, A.M. *J. Photoch. Photobiol. B.*, 1998, 44, 143.

- ⁶³ National Institute of Health Consensus Statement Online, Sunlight, Ultraviolet Radiation and the Skin, 1989, 7, 1.
- ⁶⁴ Pathak, M.A. *Skin Pharmacol.*, 1991, 4, 85.
- ⁶⁵ Ziegler, A.; Jonason, A.S.; Leffell, D.J.; Simon, J.A.; Sharma, H.W.; Kimmelman, J.; Remington, L.; Jacks, T.; Brash, D.E. *Nature*, 1994, 372, 773.
- ⁶⁶ Hochberg, M.; Enk, C.D. *Photochem. Photobiol.*, 1999, 70, 766.
- ⁶⁷ Hayden, G.C.; Roberts, M.S.; Benson, H.A.E. *Aust. N.Z. J. Med.*, 1998, 28, 639.
- ⁶⁸ Green, A.; Williams, G.; Neale, R.; Hart, V.; Leslie, D.; Parsons, P.; Marks, G.C.; Gaffney, P.; Battistutta, D.; Frost, C.; Lang, C.; Russel, A. *Lancet*, 1999, 354, 723.
- ⁶⁹ Inbaraj, J.J.; Bilski, P.; Chignell, C.F. *Photochem. Photobiol.*, 2002, 75, 107.
- ⁷⁰ <http://www.molinspiration.com>
- ⁷¹ Broadbent, J.K.; Martincigh, B.S.; Raynor, M.W.; Sallter, L.F.; Moulder, R.; Sjoberg, P.; Markides, K.E. *J. Chromatogr. A*, 1996, 732, 101.
- ⁷² Stokes, R.; Diffey, B. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 1999, 21, 341.
- ⁷³ Berset, G.; Gonzenbach, H.; Christ, R.; Martin, R.; Deflandre, A.; Mascotto, R.; Jolley, J.D.; Lowell, W.; Pelzer, R.; Stiehm, T. *Int. Cosmet. Sci.*, 1996, 18, 167.
- ⁷⁴ Tarras-Wahlberg, N.; Stenhagen, G.; Larkö, O.; Rosen, A.; Wennberg, A.; Wennerström, O. *J. Invest. Dermatol.*, 1999, 113, 547.
- ⁷⁵ Deflandre, A.; Lang, G. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 1988, 10, 53.
- ⁷⁶ Dromgoole, S.H.; Maibach, H.I. *J. Am. Acad. Dermatol.*, 1990, 22, 1068.
- ⁷⁷ Perioli, L.; Ambrogio, V.; Rossi, C.; Latterini, L.; Nocchetti, M.; Costantino, U. *Journal of Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1079.
- ⁷⁸ Perugini, P.; Simeoni, S.; Scalia, S.; Genta, I.; Modena, T.; Conti, B.; Pavanetto, F. *Int. J. Pharm.*, 2002, 246, 37.
- ⁷⁹ Scalia, S.; Molinari, A.; Casolari, A.; Maldotti, A. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2004, 22, 241.
- ⁸⁰ Parry, C.; Eaton, J. *Environmental Health Perspectives*, 1991, 94, 121.
- ⁸¹ Meth-Cohn, O.; Smith, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1994, I, 5.
- ⁸² Meth-Cohn, O.; Travis, A.S. *Chem. Br.* 1995, 547.
- ⁸³ Seixas de Melo, J.; Takato, S.; Sousa, M.; Melo, M.J.; Parola, A.J.; *Chem. Commun.*, 2007, 2624.
- ⁸⁴ Baranyiovits, F.L.C. *Endeavour*, 1978, 2, 85.
- ⁸⁵ Arunkumar, E.; Forbes, C.C.; Smith B.D. *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 4051.

- ⁸⁶ Lee, C.; Sung, Y.W.; Park, J.W. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 893.
- ⁸⁷ Fisher, P.; Koetse, M.; Laschewsky, A.; Wischerhoff, E.; Jullien, L.; Persoons, A.; Verbiest, T.; *Macromolecules*, 2000, 33, 9471.
- ⁸⁸ Velic, D.; Knapp, M.; Köhler, G. *J. Mol. Struct.*, 2001, 598, 49.
- ⁸⁹ Harper, J.B.; Easton, C.J.; Lincoln, S. F. *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 5815.
- ⁹⁰ Anderson, S.; Claridge, T.D.W.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 1310.
- ⁹¹ Buston, J.E.H.; Young, J.R.; Anderson, H. L. *Chem. Commun.*, 2000, 905.
- ⁹² Baars, M.W.P.L.; Froehling, P.E.; Meijer, E.W. *Chem. Commun.*, 1997, 1959.
- ⁹³ Cooper, A.I.; Londono, J.D.; Wignall, G.; McClain, J.B.; Samulski, E.T.; Lin, J.S.; Dobrynin, A.; Rubinstein, M.; Burke, A.L.C.; Fréchet, J.M.J.; DeSimone, J.M. *Nature*, 1997, 389, 368.
- ⁹⁴ Smith, D. K. *Chem. Commun.*, 1999, 1685.
- ⁹⁵ Lian, W.; Litherland, S.A.; Badrane, H.; Tan, W.; Wu, D.; Baker, H.V.; Gulig, P.A.; Lim, D.V.; Jin, S. *Anal. Biochem.*, 2004, 334, 135.
- ⁹⁶ Lal, M.; Levy, L.; Kim, K.S.; He, G.S.; Wang, X.; Min, Y.H.; Pakachi, S.; Prasad, P.N.; *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2632.
- ⁹⁷ Schomburg, C.; Wohrle, D.; Schulz-Ekloff, G. *Zeolites*. 1996, 17, 232.
- ⁹⁸ Braun, I.; Schulz-Ekloff, G.; Bockstette, M.; Wohrle, D. *Zeolites*. 1997, 19, 128.
- ⁹⁹ Gabelica, Z.; Valange, S.; Shibata, M.; Hotta, H.; Suzuki, T.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44–45, 645.
- ¹⁰⁰ Avnir, D. *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 328.
- ¹⁰¹ Guerrini, E.; Heurtematte, A. *Le MiDiFABs* 5, 2006, 51.
- ¹⁰² Collignon, F. *Cahier Technologique Sol-Gel, Document de CERTECH*, 2008, Belgique.
- ¹⁰³ Fujii, T.; Ishii, A.; Anpo, M. *J. Photoch. Photobio A*, 54, 1990, 2, 231.
- ¹⁰⁴ Clifford, N.W.; Swaminathan Iyer, K.; Raston, C. L. *J. Mater. Chem.*, 18, 2008, 162.
- ¹⁰⁵ Charnay, C.; Bégu, S.; Tourné-Péteilh, C.; Nicole, L.; Lerner D.A.; Devoisselle, J.M. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2004, 57, 533.
- ¹⁰⁶ Vallet-Regi, M.; Balas, F.; Arcos, D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7548.
- ¹⁰⁷ Chon, H.; Ihm, S.-K.; Uh, Y. S., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 1021.
- ¹⁰⁸ Ernst, S; Selle, M. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 1999, 27, 355.

- ¹⁰⁹ Hoppe, R.; Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D.; Shpiro, E.S.; Tkachenko, O.P. *Zeolites*, 1993, 13, 222.
- ¹¹⁰ Gfeller, N.; Calzaferri, G. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 1396.
- ¹¹¹ Sutra, P.; Brunel, D. *Chem. Commun.*, 1996, 2485.
- ¹¹² Rao, Y.V.S.; Vos, D.E.; Bein, T.; Jacobs, P.A. *Chem. Commun.*, 1997, 355.
- ¹¹³ Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 300, 88.
- ¹¹⁴ Tan, G.; Ford, C.; John, V.T.; He, J.; McPherson G.L.; Bose, A. *Langmuir*, 2008, 24, 1031.
- ¹¹⁵ Macario, A.; Moliner, M.; Corma, A.; Giordano, G. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2009, 118, 334.
- ¹¹⁶ Hoppe, R.; Ortlam, A.; Rathousky, J.; Schulz-Ekloff, G.; Zukal, A. *Microporous Materials*, 1997, 8, 267.
- ¹¹⁷ Ganschow, M.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, 3, 299.
- ¹¹⁸ Final Report on the Safety Assessment of Cetrimonium Chloride, Cetrimonium Bromide, and Steartrimonium Chloride; *Int. J. Toxicol.*, 1997, 16, 195.
- ¹¹⁹ Marx, N.; Stage de Master 2 effectué au sein de l'équipe MPC de l'IS2M, 2006.
- ¹²⁰ Gaslain, F.; Stage Post-Doctoral effectué au sein de l'équipe MPC de l'IS2M, 2006.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

I- Réactifs utilisés	35
II- Encapsulation de principe actif au sein de silices mésoporeuses	36
A- Encapsulation d'après le protocole proposé par Voegtlin <i>et al.</i>	36
B- Encapsulation d'après le protocole proposé par Burkett <i>et al.</i>	37
III- Caractérisation des matériaux élaborés	38
A- Composition des matériaux	38
Analyses thermiques	38
Spectroscopie de Fluorescence X	40
Analyses élémentaires CHN	41
B- Propriétés optiques des matériaux	42
Spectroscopie UV-Visible en phase solide	42
C- Stabilité de l'encapsulation	42
Spectroscopie UV-Visible en phase liquide	43
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H en solution	46
Spectroscopie d'absorption atomique	49
D- Structure des matériaux	50
Diffraction de Rayons X sur poudre (DRX)	50
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{29}Si	52
E- Morphologie des agrégats et particules	52
Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	52
Microscopie Électronique en Transmission (MET)	52
F- Porosité des matériaux	53
Physisorption d'azote	53
G- Interaction entre les constituants du matériau	57
RMN en phase solide	57
Références bibliographiques du Chapitre 2	65

Ce chapitre décrit successivement les réactifs utilisés, les modes opératoires employés pour synthétiser les matériaux ainsi que les méthodes de caractérisation.

I- Réactifs utilisés

Les caractéristiques des réactifs employés sont répertoriées dans le Tableau 2-1.

Rem.: Les noms INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) correspondent aux noms couramment utilisés dans l'industrie cosmétique.

	Réactifs : Nom usuel / Nom INCI	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Source de silice	Silicate de sodium (SiNa) / Sodium Silicate	$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	27 % SiO_2	Riedel-de-Haën
	Tétraéthoxysilane (TEOS) / n.r.	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98	Aldrich
	Ludox As-40 / Silica	SiO_2	40	Dupont
Tensioactifs	Bromure d'octyltriméthylammonium / n.r.	C_8TMABr	98	Fluka
	Bromure de dodécyltriméthylammonium / Laurtrimonium	$\text{C}_{12}\text{TMABr}$	98	Fluka
	Chlorure d'hexadécyltriméthylammonium / Cetrimonium	$\text{C}_{16}\text{TMACl}$	25 % dans H_2O	Fluka
	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium / Cetrimonium	$\text{C}_{16}\text{TMABr}$	99	Aldrich
	Bromure d'octadécyltriméthylammonium / Steartrimonium	$\text{C}_{18}\text{TMABr}$	98	Aldrich
	Chlorure de docosyltriméthylammonium / Behentrimonium	$\text{C}_{22}\text{TMACl}$	83	Degussa
Filtres UV	Parsol HS [®] / Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	n.c.	DSM
	Parsol MCX [®] / Ethylhexyl Methoxycinnamate	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$	n.c.	DSM
Colorants	Red 33 / Red 33	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$	85	LCW
	Red 28 / Red 28	$\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Br}_4\text{Cl}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{Na}$	n.c.	LCW
	Yellow 5 / Yellow 5	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_2 \cdot 3\text{Na}$	n.c.	LCW
	Yellow 6 / Yellow 6	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$	n.c.	LCW
	Blue 1 / Blue 1	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3 \cdot 2\text{Na}$	n.c.	LCW
	Rouge de Carmin / Cochineal	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$	n.c.	LCW
Acide	Acide chlorhydrique / n.r.	HCl	37	Merck
Base	Soude / n.r.	NaOH	98-100	Carlo-Erba
Solvants	Eau distillée / Aqua	H_2O	/	/
	Ethanol / n.r.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,8	Riedel-de-Haën
	Huile minérale / Marcol 82	Mélange d'hydrocarbures	n.c.	Aldrich

n.c. : non communiquée

n.r. : non répertorié

Tableau 2-1 : Caractéristiques des réactifs utilisés : nom, formule, pureté et fournisseur

II- Encapsulation de principe actif au sein de silices mésoporeuses

L'encapsulation de principe actif au sein de silices mésoporeuses a été réalisée en utilisant deux modes opératoires issus de la littérature. Ces protocoles, proposés par Voegtlin *et al.*¹ et Burkett *et al.*,² décrivent la synthèse de silices mésoporeuses organisées de type MCM-41, qui ont été présentées dans le Chapitre 1. Ces deux modes opératoires, qui diffèrent notamment par la source de silice employée, ont été adaptés dans le but d'incorporer le principe actif au milieu réactionnel. Dans ce manuscrit, ils seront nommés de la façon suivante : "*Protocole + Nom de l'auteur*". Par exemple, le protocole expérimental publié par Voegtlin *et al.* sera nommé "*Protocole Voegtlin*".

A- Encapsulation d'après le protocole proposé par Voegtlin *et al.*¹

Le protocole Voegtlin consiste à dissoudre le tensioactif ($C_{16}TMA^+$) dans une solution basique (pH = 12,5) composée de soude (NaOH) et d'eau distillée (H_2O), puis à ajouter la source de silice (silicate de sodium, SiNa) à ce mélange. La composition molaire du milieu est de :



La précipitation du milieu réactionnel est immédiatement observée. Le pH du milieu est alors ajusté à 8,5 grâce à l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 1 mol.L^{-1} (HCl 1N). Après la phase de vieillissement, le matériau est récupéré grâce à une filtration sous Büchner. L'ensemble du mode opératoire et des quantités expérimentales est résumé sur la Figure 2-1.

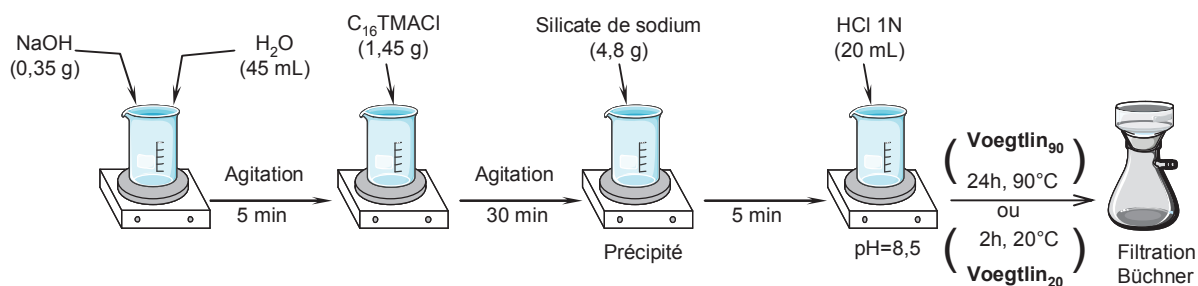
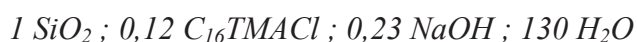


Figure 2-1 : Synthèse de SMO de type MCM-41 selon le protocole décrit par Voegtlin

Ce mode opératoire a été employé pour encapsuler des principes actifs hydrophiles utilisés au cours de ce travail. Il a donc été adapté afin de les incorporer au milieu réactionnel. Pour cela, le principe actif a été dissout dans la solution basique de départ, avant l'ajout de tensioactif. En outre, deux variantes de ce protocole ont été utilisées. En effet, le protocole nommé Voegtlin₂₀ a été entièrement réalisé à température ambiante (~20°C) alors qu'une étape de vieillissement, matérialisée par un chauffage du milieu réactionnel à 90°C pendant 24 heures, a été ajoutée pour le mode opératoire nommé Voegtlin₉₀. Ces deux variantes ont été utilisées pour déterminer l'influence de l'étape de vieillissement sur la teneur de principe actif encapsulé dans le matériau synthétisé et sur la stabilité de l'encapsulation.

B- Encapsulation d'après le protocole proposé par Burkett *et al.*²

Le protocole Burkett consiste, de la même façon que pour le protocole Voegtlin, à dissoudre le tensioactif (C₁₆TMACl) dans une solution basique (pH = 12,5) composée de soude (NaOH) et d'eau distillée (H₂O). La source de silice, le tétraéthoxysilane (TEOS) dans ce cas, est alors ajoutée au milieu réactionnel. La composition molaire du milieu est alors de :



Le mélange est ensuite agité pendant 24h avant d'être filtré. L'ensemble du mode opératoire et des quantités expérimentales est résumé sur la Figure 2-2.

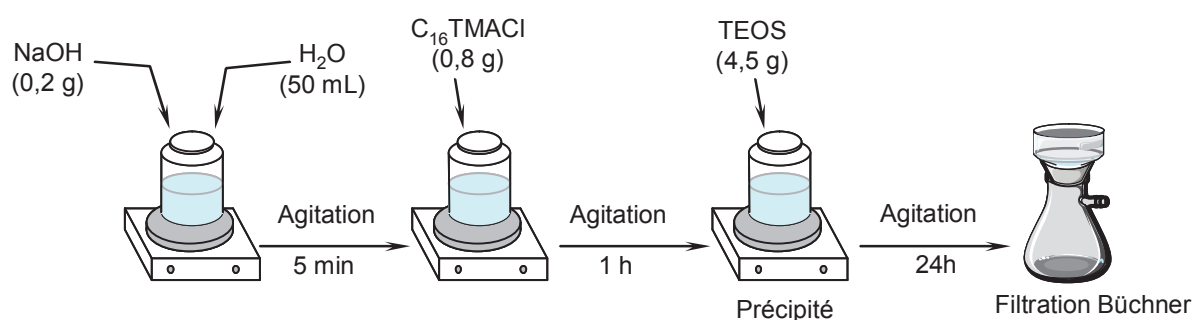


Figure 2-2 : Synthèse de SMO de type MCM-41 selon le protocole décrit par Burkett

Ce mode opératoire, a été utilisé pour encapsuler le principe actif lipophile étudié au cours de cette thèse (Parsol MCX). En effet, une étude préalable³ a permis de démontrer que l'utilisation de TEOS en tant que source de silice est plus propice à l'encapsulation de principes actifs lipophiles,³ notamment car le Parsol MCX est insoluble dans le silicate de sodium mais soluble dans le TEOS ou dans l'éthanol généré par l'hydrolyse de celui-ci. Le

protocole a également été adapté dans le but de pouvoir ajouté le principe actif au milieu réactionnel. Pour cela, il a été incorporé dans la solution micellaire avant l'ajout de la source de silice. Il est important de souligner que dans le cas de l'encapsulation de Parsol MCX, une étape de sonification a été effectuée après l'ajout de principe actif au milieu réactionnel. En effet, l'utilisation d'ultrasons semblait nécessaire pour permette la formation d'une émulsion huile / eau homogène, étant donné que le Parsol MCX se présente sous la forme d'une huile insoluble en phase aqueuse.

Quel que soit le protocole utilisé, la filtration sur Büchner a été suivie de deux lavages avec 100 mL d'eau distillée et d'une étape de séchage à 70°C pendant une nuit. Les matériaux obtenus sont broyés mécaniquement à l'aide d'un broyeur à boules MiniMill de PHILIPS. Les récipients de broyage ont une capacité de 45 mL, trois billes de Zircone sont introduites en plus du produit, et la vitesse est réglée sur 4 pour une durée de 10 minutes. Les matériaux obtenus sont conservés à l'abri de la lumière pour éviter toute dénaturation des principes actifs encapsulés due à celle-ci.

III- Caractérisation des matériaux élaborés

A- Composition des matériaux

Analyses thermiques

Deux propriétés physiques sont examinées pour caractériser les solides lors des analyses thermiques : la variation de masse, déterminée grâce à l'analyse thermogravimétrique (TG) et les échanges de chaleur, caractérisés à partir de l'analyse thermique différentielle (ATD).

La TG et l'ATD peuvent être couplées de manière à effectuer les deux types d'analyses simultanément sur le même produit. Ces analyses thermiques sont réalisées sur un thermoanalyseur Labsys TG-ATD de Setaram. Les essais ont été réalisés sous une atmosphère d'air reconstituée (20 % d'oxygène et 80 % d'azote). Environ 30 mg de l'échantillon analysé sont placés dans un creuset en alumine réfractaire possédant un volume de 100 μ L. Cet ensemble, placé en enceinte chauffante, est soumis à une montée en température, de 20°C à 800°C, avec une vitesse de montée en température égale à 5°C par minute.

L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de température (ΔT) entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide), tous deux soumis à la même montée ou descente en température. Cette technique permet de mettre en évidence des transformations physiques et chimiques susceptibles d'affecter l'échantillon en fonction de la température. En effet, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans le produit donnent lieu à une variation enthalpique. Ces variations d'enthalpie, qui dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de la molécule éliminée, se traduisent par des effets thermiques qui modifient la température de l'échantillon par rapport à celle d'une référence (ΔT). En l'absence de phénomène, ΔT est nulle. En prenant comme convention : ΔT positif pour une réaction exothermique et ΔT négatif pour une réaction endothermique, l'élimination d'eau physisorbée se traduit toujours par un endotherme ($\Delta T < 0$), mais la décomposition oxydante de la matière organique se traduit par un exotherme ($\Delta T > 0$) sous atmosphère d'air ou d'oxygène (combustion).

La thermogravimétrie consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température. Cette technique permet de quantifier, par exemple, les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon et renseigne donc sur la composition du matériau analysé.

Dans le cas d'une silice mésoporeuse brute de synthèse et en l'absence de principe actif, les pertes de masses observées sont principalement dues au départ de l'eau physisorbée pour des températures inférieures à 150°C et de matière organique pour des températures supérieures. Pour les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail, les quantités d'eau physisorbée sont faibles (< 2 % en masse), c'est pourquoi elles ne seront pas prise en compte lors de la détermination de la composition du matériau. La décomposition de matière organique, détectée à des températures comprises entre 150°C et 550°C, correspond à la décomposition du tensioactif présent au sein de la matrice silicique. Dans le cas des matériaux synthétisés à partir de C₁₆TMACl, le tensioactif présent au sein des pores de la matrice est de type C₁₆TMA⁺, l'anion chlorure étant éliminé au cours de la synthèse. Ainsi, il a été montré que le C₁₆TMA⁺ se décompose en hexadécène et en triméthylamine.⁴

Pour les matériaux contenant un principe actif encapsulé, la perte de masse due au départ de matière organique correspond à la perte de tensioactif et de principe actif. Dans le cas des actifs étudiés au cours de ce travail, les gammes de température de décomposition de tensioactif et de principe actif se chevauchent, ce qui empêche la discrimination des deux espèces organiques selon cette technique. Dans le but de déterminer distinctement les pourcentages de ces deux espèces organiques, la TG a donc été couplée à la Fluorescence X

de façon à déterminer la teneur en principes actifs contenant du soufre ou du brome. Dans le cas des principes actifs ne contenant que des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, la TG a été couplée à l'analyse élémentaire CHN qui permet de doser le pourcentage d'azote, et donc de tensioactif présent dans l'échantillon.

Spectroscopie de Fluorescence X

La spectroscopie de Fluorescence X est une technique analytique utilisée pour déterminer la concentration (même à l'état de trace) des éléments lourds (du béryllium à l'uranium) présents dans un échantillon. L'appareil utilisé est un spectromètre Magix Philips, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). 200 mg de l'échantillon sont finement broyés dans un mortier en agate avant d'être mis en forme de pastille sous une presse de 7 tonnes pendant 30 secondes.

Les rayons X issus du tube excitent les atomes de l'échantillon, un électron est ainsi éjecté. L'état de l'atome ainsi excité est instable. Un électron d'une couche périphérique va redescendre pour combler la lacune électronique. Ce faisant, l'électron va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme d'un photon. L'énergie de ce photon, qui est aussi dans le domaine des rayons X, est égale à la différence d'énergie entre la couche périphérique et la couche de cœur, ce qui implique que chaque atome va émettre des photons d'une énergie propre. C'est le phénomène de "fluorescence". Les ondes de ces photons vont être réfléchies par un cristal analyseur en respectant la loi de Bragg. Ce rayonnement réfléchi va ensuite pénétrer dans un compteur à flux gazeux qui permet la détermination des éléments de faible numéro atomique, puis dans un compteur à scintillations utilisé pour les éléments lourds. Enfin, les résultats sont analysés par un ordinateur qui restitue les données sous forme de graphique. Les concentrations recherchées seront donc obtenues à partir des intensités mesurées après traitement par une électronique associée à un ordinateur.

Dans le cas présent, le dosage du brome (pour les matériaux contenant du Red 28) et du soufre (pour les matériaux contenant tout autre actif hydrophile sauf le Carmin) a été effectué. Il est alors possible de déterminer le pourcentage de principe actif (%_{PA}) présent au sein du matériau à partir de ce pourcentage (%_{S/Br}), du nombre d'atomes de soufre ou de brome présent dans la molécule (n_{S/Br}) et des masses molaires correspondantes (M_{PA} et M_{S/Br}) (Équation 2.1).

$$\%_{PA} = \%_{S/Br} \times \frac{M_{PA}}{n_{S/Br} \times M_{S/Br}} \quad (2.1)$$

Connaissant le taux de principe actif encapsulé ($\%_{PA}$) à partir de la spectroscopie de Fluorescence X et le pourcentage de matière organique totale présent au sein du matériau ($\%_{organique}$) grâce à la TG, il devient aisé de déterminer les pourcentages de tensioactif et de silice (Équation 2.2 et 2.3). La composition globale du matériau est finalement connue.

$$\%_{Tensioactif} = \%_{organique} - \%_{PA} \quad (2.2)$$

$$\%_{Silice} = 100 - \%_{organique} = 100 - \%_{PA} - \%_{Tensioactif} \quad (2.3)$$

Analyses élémentaires CHN

Dans le cas de l'encapsulation de Parsol MCX ou de Carmin, la Fluorescence X n'a pas pu être utilisée car ces molécules ne contiennent que des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. En revanche, des analyses élémentaires CHN ont été effectuées à la faculté des sciences de l'université de Bourgogne, au sein de l'équipe ICMUB. L'appareil utilisé est l'analyseur de la société ThermoElectron, FlashEA 1112. Le principe consiste en une combustion "flash" à très haute température suivie d'une analyse chromatographique des gaz produits. Chaque atome, suite à des réactions d'oxydo-réduction en présence de catalyseurs (cuivre et oxyde de cuivre) forme une espèce moléculaire unique: N_2 , CO_2 , H_2O . Les quantités d'azote, de carbone et d'hydrogène dans l'échantillon sont alors connues.

L'analyse élémentaire CHN permet de quantifier indirectement le taux d'encapsulation de Parsol MCX ou Carmin, dans le cas où un tensioactif du type C_xTMA^+ , c'est-à-dire un tensioactif contenant un atome d'azote, est utilisé comme structurant. Il est important de souligner que l'anion chlorure contenu initialement dans le tensioactif est éliminé dans les eaux-mères au cours de la synthèse et que le matériau final n'en contient plus. Le dosage avec précision de la quantité d'azote ($\%_N$) présent dans le matériau synthétisé permet d'accéder au pourcentage de tensioactif ($\%_{tensioactif}$) à partir des masses molaires correspondantes (M_N et $M_{tensioactif}$), selon l'Équation 2.4.

$$\%_{tensioactif} = \%_N \times \frac{M_{tensioactif}}{M_N} \quad (2.4)$$

Connaissant le taux de tensioactif encapsulé à partir de l'analyse élémentaire CHN et le pourcentage de matière organique totale présent au sein du matériau grâce à la TG, il devient aisé de déterminer les pourcentages de principe actif et de silice, et ainsi de connaître la composition du matériau dans sa totalité (cf. Équation 2.2 et 2.3).

Après avoir effectué trois analyses sur le même échantillon (TG et Fluorescence X ou analyses CHN), l'incertitude sur les mesures a été estimée à 4-5 % en masse pour chaque constituant du matériau (silice, tensioactif et principe actif).

B- Propriétés optiques des matériaux

Spectroscopie UV-Visible en phase solide

La spectroscopie UV-Visible en phase solide permet d'avoir une analyse qualitative rapide du matériau synthétisé et ainsi de vérifier que l'activité optique du principe actif a été préservée lors de l'encapsulation. En effet, si la molécule organique est présente dans le solide mésoporeux, le matériau va absorber la lumière émise par la lampe de la même façon que le principe actif pur, ce qui sera visible sur les spectres d'absorption correspondants.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Lambda 35 de Perkin-Elmer. Une source de lumière composée de deux lampes, une pour le domaine visible (400-800 nm) et l'autre pour le domaine de l'UltraViolet (< 400 nm), illumine la cellule contenant l'échantillon solide sous forme de poudre compactée en une pastille homogène ($m \sim 200$ mg), avec une vitesse de balayage comprise entre 20 nm.min^{-1} et 120 nm.min^{-1} . Un détecteur recueille ensuite le signal réfléchi par la sphère d'intégration, ce qui permet de tracer le spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

C- Stabilité de l'encapsulation

Les tests de stabilité permettent de déterminer les quantités de principe actif et de tensioactif relargués lorsque le matériau est placé en milieu solvant à une certaine température et durant une période déterminée. Pour tous les matériaux synthétisés, un test de stabilité est effectué en dispersant pendant 24h à 45°C , entre 30 mg et 500 mg de produit dans 30 à 40 mL d'huile minérale (Marcol 82), d'éthanol ou d'une phase aqueuse à $\text{pH} = 7$. Après la période de mise en contact du solide et du solvant, ceux-ci sont séparés par centrifugation à 11000 G pendant 5 minutes.

La phase liquide est alors analysée par spectroscopie UV-Visible et éventuellement par RMN du proton et absorption atomique pour déterminer respectivement les pourcentages de perte de principe actif, de tensioactif et de silice, à partir desquels la composition théorique du solide récupéré après les tests de stabilité peut être déterminée (analyse indirecte). Pour cela, il suffit de connaître les pourcentages de principe actif, tensioactif et silice relargués $[\%(perte)_i]$, de calculer la masse relarguée de ces constituants $[m(i)_{initiale} \times \%(perte)_i]$ et de la soustraire à la masse présente initialement $[m(i)_{initiale}]$, puis de diviser le tout par la masse totale du produit après tests de stabilité, obtenu en additionnant la masse de chacun des constituants. L'Équation 2.5 résume le calcul effectué.

$$\%_i = \frac{m(i)_{initiale} - m(i)_{initiale} \times \%(perte)_i}{m(tensioactif)_{finale} + m(principe\ actif)_{finale} + m(silice)_{finale}} \times 100 \quad (2.5)$$

La composition du matériau solide récupéré après les tests de stabilité et déterminée par analyse indirecte pourra ainsi être comparée à la composition de ce même échantillon obtenue par analyse directe (cf. méthode § 2.III.A).

Spectroscopie UV-Visible en phase liquide

La spectroscopie UV-Visible en phase liquide a permis d'évaluer la stabilité de l'encapsulation en principe actif. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Lambda 35 de Perkin-Elmer, identique à celui utilisé pour la spectroscopie UV en phase solide. Dans ce cas, les échantillons liquides sont introduits dans une cellule en quartz ($V \sim 3,5$ mL), car le verre absorbe dans l'UV, et le détecteur recueille le signal qui est transmis.

Pour permettre l'analyse quantitative, un étalonnage préalable a été effectué pour chaque principe actif. Pour cela, des étalons de différentes concentrations en principe actif hydrophile en solution dans une solution tampon à $pH = 7$ ainsi que des étalons de Parsol MCX dans du cyclohexane ont été réalisés et analysés par spectroscopie UV-Visible. Le cyclohexane a été utilisé car le Marcol et le Parsol MCX sont solubles dans ce solvant. Les mesures d'absorbance de chaque étalon, effectuées à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, ont permis d'obtenir des droites d'étalonnage représentant la concentration en principe actif (en pourcentage massique) en fonction de l'absorbance. Les Figures 2-3 et 2-4 représentent respectivement les spectres d'absorption UV-Visible et la

droite d'étalonnage correspondante obtenue dans le cas du Red 33, pour lequel l'absorbance maximale est détectée à 530 nm. Les figures équivalentes ne sont pas représentées dans le cas des autres principes actifs, mais le principe reste le même.

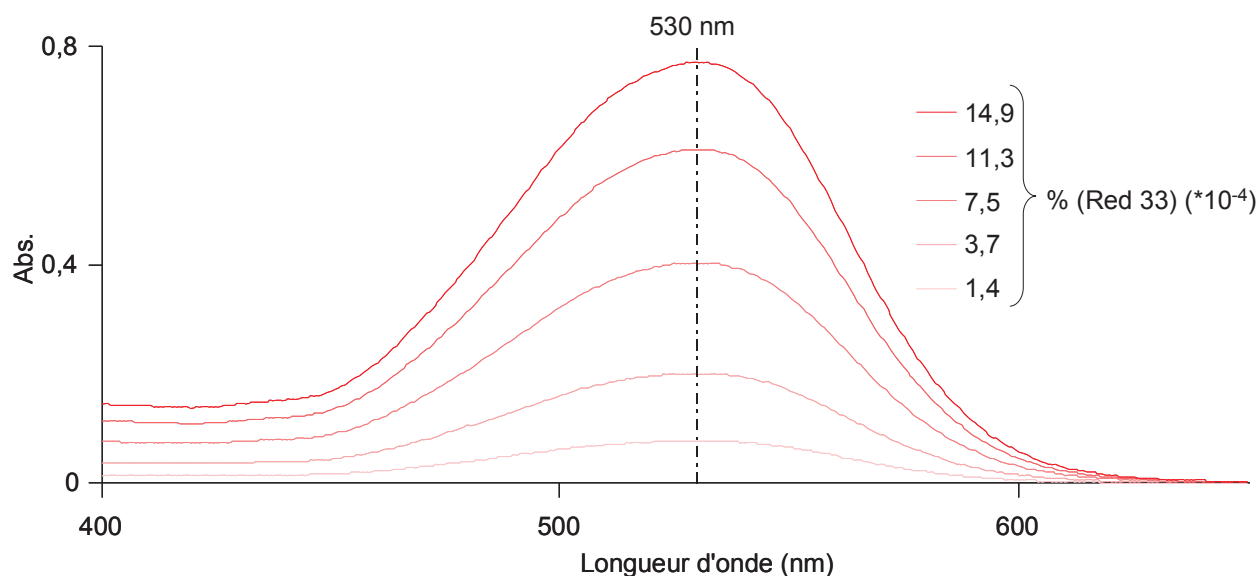


Figure 2-3 : Spectres d'absorption UV-Visible des étalons composés de Red 33 en solution à différentes concentrations au sein d'une phase aqueuse à pH = 7

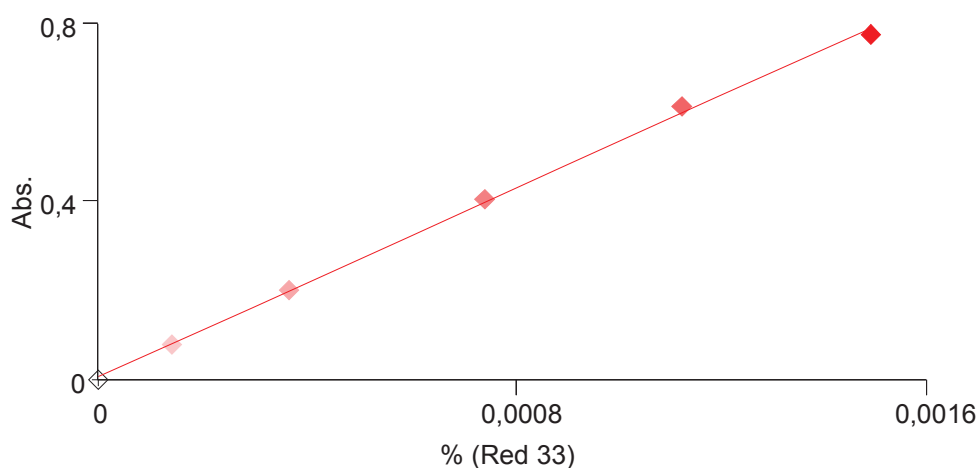


Figure 2-4 : Droite d'étalonnage représentant l'absorbance à 530 nm en fonction du pourcentage massique de Red 33 en solution

La corrélation linéaire obtenue entre l'absorbance correspondant à un maximum d'absorption et le pourcentage de principe actif en solution permet de déterminer le coefficient d'extinction molaire pour ce maximum d'absorption. Pour cela, la loi de Beer-Lambert (Équation 2.6) est utilisée.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C \quad (2.6)$$

où :

- A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).
- ε est l'absorptivité molaire (aussi appelée coefficient d'extinction molaire), exprimée en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- ℓ est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).
- C est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Dans notre cas, la cuve mesure 1 cm d'épaisseur et le coefficient d'extinction, égal à la pente de la droite obtenue, est exprimé en $\%^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le Tableau 2-2 résume les longueurs d'onde d'absorbance maximale et les coefficients d'extinction molaire obtenus pour chaque principe actif.

Principe actif	Parsol MCX	Parsol HS	Red 33	Red 28	Carmin	Yellow 5	Yellow 6	Blue 1
Solvant	Marcol	Phase aqueuse à pH = 7						
$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$	308	303	530	539	514	426	482	630
$\varepsilon_{\lambda} (\%^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	667	582	524	3993	90	457	508	5650

Tableau 2-2 : Longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale et coefficient d'extinction molaire de chacun des principes actifs étudiés

La concentration en principe actif (PA) des solutions obtenues après les tests de stabilité $[C(\text{PA})_{\text{solution}}]$ peut être déterminée à partir de l'absorptivité molaire ε_{λ} déduite de la droite d'étalonnage. La proportion de principe actif relarguée peut alors être déduite à partir de la quantité de principe actif introduite initialement, d'après l'Équation 2.7.

$$\%(\text{PA})_{\text{relargué}} = \frac{C(\text{PA})_{\text{solution}}}{C(\text{PA})_{\text{introduit}}} \times 100 = \frac{C(\text{PA})_{\text{solution}}}{\frac{m(\text{solide})_{\text{introduit}} \times \%(\text{PA})_{\text{encapsulé}}}{V_{\text{solvant}}}} \times 100 \quad (2.7)$$

où :

- $\%(\text{PA})_{\text{relargué}}$ est le pourcentage de PA relargué.
- $C(\text{PA})_{\text{solution}}$ est la concentration de PA dans la solution après le test de stabilité (g.L^{-1}).
- $C(\text{PA})_{\text{introduit}}$ est la concentration de PA dans la solution avant le test de stabilité (g.L^{-1}).
- $m(\text{solide})_{\text{introduit}}$ est la masse de solide introduite (g).
- $\%(\text{PA})_{\text{encapsulé}}$ est le taux d'encapsulation en PA du solide.
- V_{solvant} est le volume de solvant (L).

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^1H en solution

Les phases liquides obtenues après les tests de stabilité sont également analysées par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton, dans le but de déterminer le pourcentage de relargage de tensioactif. L'appareil utilisé est un spectromètre Avance 400 de Bruker.

Dans le cas des tests de stabilité effectués dans une phase aqueuse à $\text{pH}=7$, 500 μL de la solution à doser, 500 μL de D_2O et 50 μL d'une solution de référence composée de dioxane en solution à 0,003 mol.L^{-1} dans D_2O sont introduits dans les tubes RMN de 5 mm de diamètre.

Le tensioactif possède une tête polaire de type $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ dont la résonance, correspondant à ces neuf protons identiques, se présente sous la forme d'un singulet entre 3,0 et 3,1 ppm sur le spectre RMN ^1H . Le dioxane sert de référence: le signal RMN ^1H , correspondant aux huit protons identiques de ce produit, donne lieu à la présence d'un singulet à 3,7 ppm. Les aires des signaux RMN ^1H correspondant aux protons du dioxane et à ceux de la tête polaire du tensioactif sont alors déterminées par intégration, de manière à obtenir I_{dioxane} et $I_{\text{tensioactif}}$, comme représenté sur la Figure 2-5.

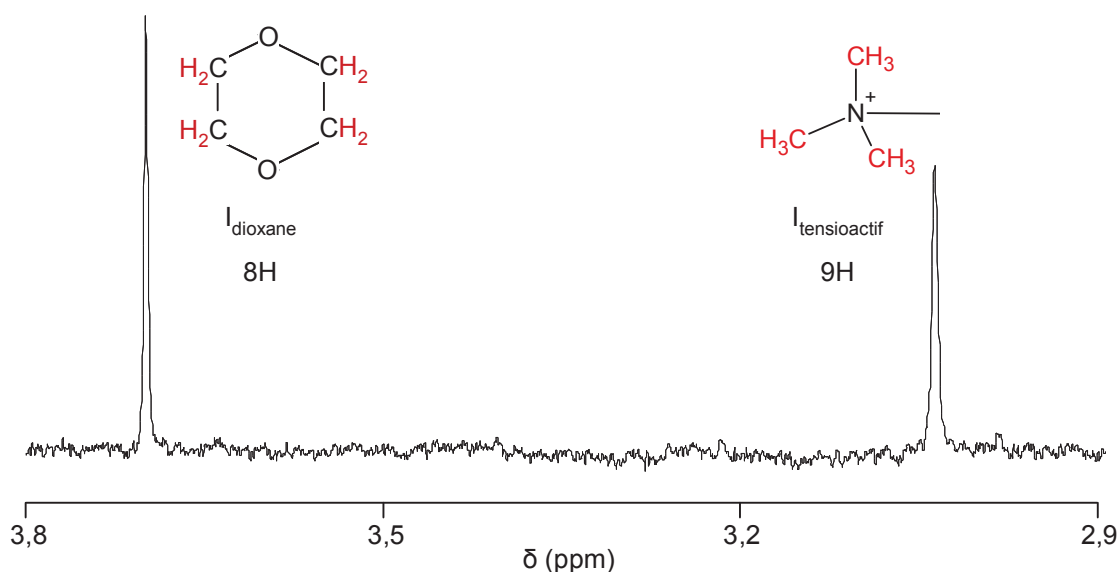


Figure 2-5 : Résonances obtenues par RMN ^1H pour la tête polaire du tensioactif et pour le dioxane

Le nombre de moles de tensioactif présent ($n_{\text{tensioactif}}$) dans le tube RMN est calculé à partir de ces intégrations, du nombre de protons correspondant à chaque résonance et du nombre de moles de dioxane introduit (n_{dioxane}), d'après l'Équation 2.9. En effet, le rapport des aires des résonances est directement proportionnel au rapport molaire (Équation 2.8):

$$\frac{I_{\text{dioxane}}}{I_{\text{tensioactif}}} = \frac{n_{\text{dioxane}}}{n_{\text{tensioactif}}} \times \frac{8}{9} \quad (2.8)$$

d'où

$$n_{\text{tensioactif}} = \frac{I_{\text{tensioactif}}}{I_{\text{dioxane}}} \times n_{\text{dioxane}} \times \frac{8}{9} \quad (2.9)$$

Le nombre de moles de tensioactif présent dans la solution à doser est alors calculé à partir du volume introduit dans le tube RMN ($V_{\text{introduit}} = 500 \mu\text{L}$) et de celui de la solution de départ (V_{solution}). La masse de tensioactif relarguée est déterminée à partir de ce nombre de moles et de la masse molaire du tensioactif ($M_{\text{tensioactif}}$). Enfin, le pourcentage de relargage est calculé en faisant le rapport entre la masse de tensioactif relargué en solution, déterminée par RMN du proton, et la masse de tensioactif introduite, calculée à partir de la teneur en tensioactif $[\%(\text{tensioactif})_{\text{encapsulé}}]$ et de la masse introduite du matériau correspondant ($m_{\text{introduit}}$). L'Équation globale permettant de déterminer le pourcentage de relargage est donc :

$$\%(\text{tensioactif})_{\text{relargué}} = \frac{\left(\frac{I_{\text{tensioactif}}}{I_{\text{dioxane}}} \times n_{\text{dioxane}} \times \frac{8}{9}\right) \times \left(\frac{V_{\text{solution}}}{V_{\text{introduit}}}\right) \times M_{\text{tensioactif}}}{m_{\text{introduit}} \times \%(\text{tensioactif})_{\text{encapsulé}}} \times 100 \quad (2.10)$$

Par ailleurs, pour déterminer la stabilité de l'encapsulation de tensioactif en milieu éthanolique, une analyse RMN ^1H est effectuée sur un mélange composé de 500 μL de la solution à doser et de 500 μL de méthanol deutéré (CHD_2OD). Le spectre ^1H présente donc les signaux caractéristiques de l'éthanol, du tensioactif et du méthanol deutéré. L'éthanol, présent en grande quantité, présente trois groupes de résonances très intenses : un singulet (OH ; 4,7 ppm), un triplet (CH_3 ; 1,4 ppm) et un quadruplet (CH_2 ; 3,7 ppm), les deux derniers étant dus au couplage J^3 (^1H - ^1H). De façon à obtenir une précision maximale, la quantification du nombre de moles de tensioactif relargué ($n_{\text{tensioactif}}$) se fait grâce aux satellites ^{13}C du groupement CH_2 de l'éthanol. En effet, ces protons subissent un couplage J^1 (^{13}C - ^1H) qui donne lieu à un doublet de quadruplet, présents à 3,45 ppm et 3,85 ppm sur le spectre RMN ^1H . L'abondance naturelle du ^{13}C étant de 1,1 %, l'aire d'un de ces deux quadruplets (I_{EtOH}) correspond à 0,55 % du signal ^1H correspondant au groupement CH_2 de l'éthanol (soit 2 protons). L'aire du signal correspondant à ces deux protons sera donc égal à $100 \times I_{\text{EtOH}} / 0,55$. Elle sera comparée à l'aire de la résonance caractéristique de la tête polaire du tensioactif ($I_{\text{tensioactif}}$), qui correspond à neuf protons et qui est détectée à 3,1 ppm (Figure 2-6).

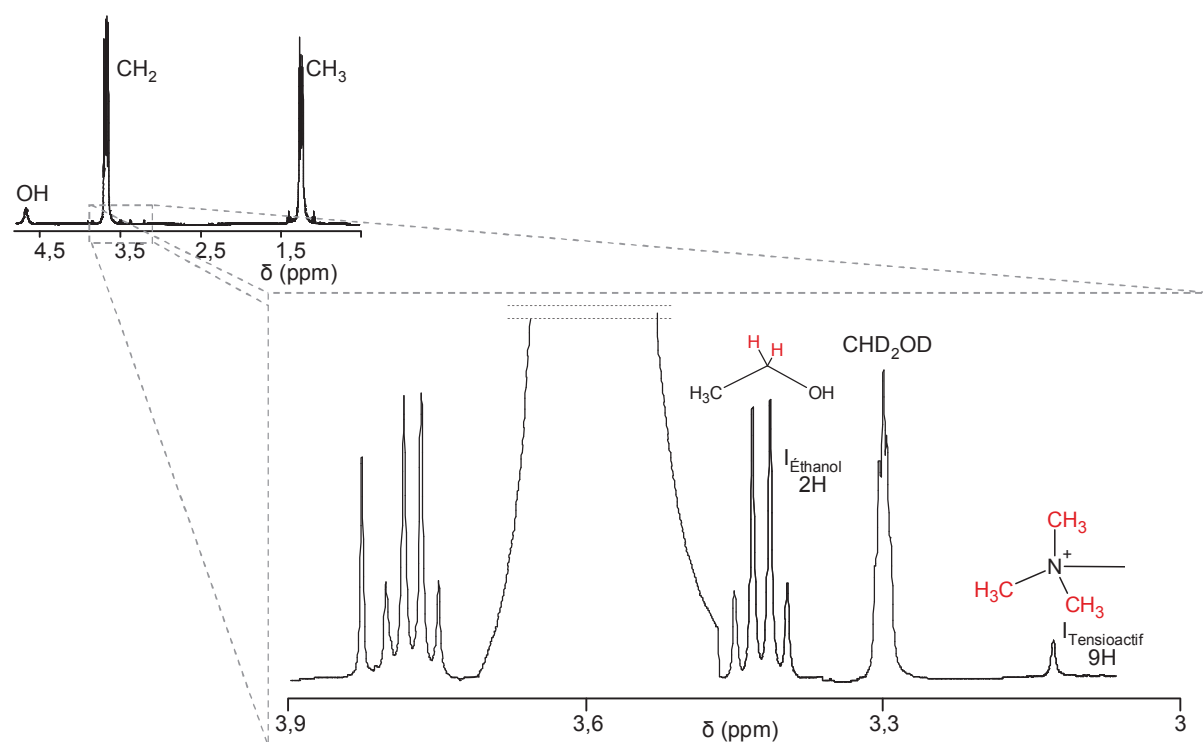


Figure 2-6: Spectre RMN ^1H obtenu après un test de stabilité effectué dans l'éthanol

Le nombre de moles de tensioactif relargué ($n_{\text{tensioactif}}$) est alors déterminé à partir de ces intégrations, du nombre de protons correspondant à chaque résonance et du nombre de moles d'éthanol introduit (n_{EtOH}), d'après l'Équation 2.12.

En effet,

$$\frac{I_{\text{EtOH}} \times \frac{100}{0,55}}{I_{\text{tensioactif}}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{tensioactif}}} \times \frac{2}{9} \quad (2.11)$$

d'où

$$n_{\text{tensioactif}} = \frac{I_{\text{tensioactif}}}{I_{\text{EtOH}} \times \frac{100}{0,55}} \times n_{\text{EtOH}} \times \frac{2}{9} \quad (2.12)$$

Le pourcentage de relargage est finalement déterminé de la même façon que précédemment selon l'Équation 2.13:

$$\%_{\text{relargage (tensioactif)}} = \frac{\left(\frac{I_{\text{tensioactif}}}{I_{\text{EtOH}} \times \frac{100}{0,55}} \times n_{\text{EtOH}} \times \frac{2}{9} \right) \times \left(\frac{V_{\text{solution}}}{V_{\text{introduit}}} \right) \times M_{\text{tensioactif}}}{m_{\text{introduit}} \times \%(\text{tensioactif})_{\text{encapsulé}}} \times 100 \quad (2.13)$$

Spectroscopie d'absorption atomique

Dans le but de déterminer la quantité de silice dissoute en solution lors des tests de stabilité, la spectrométrie d'absorption atomique a été utilisée car elle permet de doser le silicium en solution. Elle est basée sur le fait qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. L'appareil utilisé est un spectromètre Varian AA240FS. Il permet d'aspirer la solution à débit constant dans un nébuliseur pneumatique, qui est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme, composée d'un mélange acétylène / protoxyde d'azote. Un rayonnement, de longueur d'onde spécifique à l'élément analysé (dans le cas du silicium, $\lambda = 251,6$ nm), est envoyé sur la flamme. L'absorbance, proportionnelle à la quantité d'atome dans la flamme donc d'élément en solution, est mesurée et permet le dosage de la quantité de silicium en solution, grâce à une courbe de calibration réalisée auparavant à partir d'étalons contenant différentes concentrations en silicium. Il est alors possible de déterminer le pourcentage de silice dissoute au cours du test de stabilité $[\%(\text{SiO}_2)_{\text{dissout}}]$ selon l'Équation 2.14.

$$\%(\text{SiO}_2)_{\text{dissout}} = \frac{n(\text{Si})_{\text{solution}}}{n(\text{Si})_{\text{introduit}}} \times 100 = \frac{n(\text{Si})_{\text{solution}}}{n(\text{SiO}_2)_{\text{introduit}}} \times 100 = \frac{\frac{C_{\text{Si}} \times V_{\text{solution}}}{M_{\text{Si}}}}{\frac{m_{\text{tot}} \times \%(\text{SiO}_2)}{M_{\text{SiO}_2}}} \times 100 \quad (2.14)$$

où :

- $n(\text{Si})_{\text{solution}}$ est le nombre de moles de silicium présent en solution.
- $n(\text{Si})_{\text{introduit}}$ est le nombre de moles de silicium introduit.
- $n(\text{SiO}_2)_{\text{introduit}}$ est le nombre de moles de silice introduit.
- C_{Si} est la concentration en silicium de la solution inconnue (g.L^{-1}).
- V_{solution} est le volume de la solution (L).
- M_{Si} est la masse molaire du silicium (g.mol^{-1}).
- M_{tot} est la masse de matériau introduit (g).
- $\%(\text{SiO}_2)$ est le pourcentage de silice présent dans le matériau.
- M_{SiO_2} est la masse molaire de la silice (g.mol^{-1}).

D- Structure des matériaux

Diffraction de Rayons X sur poudre (DRX)

La diffraction de rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. (Figure 2-7).

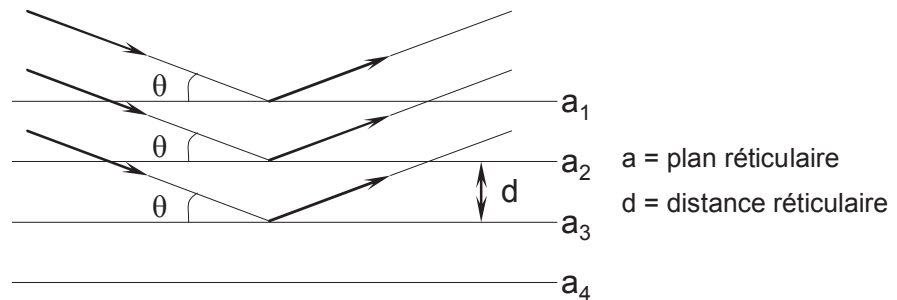


Figure 2-7 : Principe de la loi de Bragg

Les familles de plan de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). La distance inter-réticulaire (d_{hkl}) associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction (θ) par la relation de Bragg (Équation 2.15) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (2.15)$$

où :

- λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté (nm).
- n est l'ordre de diffraction.
- d la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant (nm).

Les mesures de DRX aux bas angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), excitée à une tension de 50 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des diffractogrammes a été réalisé entre $0,5$ et $10^\circ 2\theta$, avec un pas de $0,02^\circ$ par seconde. Chaque échantillon a été déposé sur plaque de verre et / ou disposé et pressé entre deux plaques rondes en inox. La plaque supérieure du porte-échantillon métallique est percée d'un trou central pour permettre l'irradiation de l'échantillon par le faisceau de rayons X avec une incidence rasante. Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte-échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical à la vitesse de 1 tour par seconde.

La diffraction de rayons X aux bas angles est une technique d'analyse donnant des informations sur le type d'arrangement du réseau poreux. En effet, les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés. Dans le cas présent, toutes les synthèses ont été effectuées à partir de modes opératoires permettant d'obtenir des silices mésoporeuses organisées de type MCM-41. Ce type de matériau possède une organisation des pores présentant une symétrie hexagonale. Pour ce type de symétrie, les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule (Équation 2.16):

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (2.16)$$

Un exemple de diffractogramme de rayons X obtenu pour une silice mésoporeuse de type MCM-41 est représenté sur la Figure 1-7 (cf §1.I.C). Il présente quatre pics de diffraction indexables en symétrie hexagonale ($P6mm$).

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{29}Si

Ce type de caractérisation permet d'informer sur l'environnement des atomes de silicium et par conséquent sur le degré de condensation du réseau de silice. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Chapitre 2.III.G.

E- Morphologie des agrégats et particules

Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie (forme, taille) des particules et leur rugosité de surface éventuelle. Elle consiste à balayer, ligne par ligne, la surface des particules par un faisceau incident d'électrons de haute énergie, ce qui entraîne l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface. Toutefois, le flux d'électrons incident est très important et la surface de l'échantillon doit être conductrice afin de pouvoir éliminer une grande partie de ces électrons par l'intermédiaire du porte-échantillon. Lorsque les échantillons à observer ne sont pas conducteurs, comme dans le cas des silices mésoporeuses, leur surface est rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués au moyen d'un microscope PHILIPS XL30 muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de 7 kV. L'échantillon est préparé en déposant la poudre sur un support en aluminium recouvert d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive. Il est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche d'or d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm en utilisant un appareil de type BAL-TEC SCD 004. Des grossissements compris entre $125\times$ et $64000\times$ ont été réalisés au cours de ces caractérisations.

Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'observer la morphologie et l'organisation des pores des silices mésoporeuses lorsqu'elles sont déposées sur une grille. Le microscope en transmission peut être schématisé en trois parties : le système d'illumination, le

porte-échantillon / diaphragme et le système d'imagerie. Le faisceau provenant du système d'illumination traverse l'échantillon pour être ensuite traité par le système d'imagerie. Ce dernier permet de visualiser sur un écran phosphorescent une image agrandie. La formation de l'image est due à la diffusion des électrons à travers l'échantillon. Le contraste sera alors créé par la différence de diffusion des électrons. En effet lorsque les électrons sont directement transmis ou faiblement déviés (atomes légers) l'image sera claire. Les électrons fortement déviés par des atomes lourds (*e.g.* silicium) seront éliminés et l'image apparaîtra sombre.

Le microscope utilisé est un microscope Philips CM 200 caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV, un grossissement maximal de 750000 \times et une résolution de 0,19 nm. Les échantillons ont été préparés en déposant quelques gouttes d'une suspension diluée de silice mésoporeuse dans de l'eau distillée sur les grilles de cuivre recouvert de polymère (Formvar, S138-3, Agar Scientific). Après évaporation du solvant, le dépôt est contrôlé par microscopie optique.

F- Porosité des matériaux

Physisorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique très utilisée pour la caractérisation des solides poreux puisqu'elle permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux, et en particulier à la surface spécifique, au volume poreux et à la distribution en taille des pores.

✓ **Principe et appareillage**

Une masse précise du solide à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux les surfaces interne et externe, est placée dans une cellule de mesure de volume connu. A une température fixée (77 K), de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous une pression initiale P_i connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption d'une certaine quantité d'azote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre P . La mesure de la différence de pression $P_i - P$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé par l'échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre. Une isotherme d'adsorption / désorption d'azote, représentant le volume de gaz

adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standards de température et de pression ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP) en fonction de la pression relative d'azote (p/p^0), est enregistrée.

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote ont été obtenues à partir d'un appareil Micromeritics Tristar 3000. Les échantillons sont préalablement dégazés sous $2 \cdot 10^{-3}$ Torr. Les échantillons calcinés ont été chauffés à 90°C pendant une heure puis à 300°C pendant 17h dans le but de dégazer toutes les molécules d'eau adsorbées. Les échantillons contenant de la matière organique ont été chauffés à 90°C pendant 24h. L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la texture de l'adsorbant lorsque les interactions adsorbat-adsorbant sont dues à des phénomènes physiques. Selon l'IUPAC,⁵ les isothermes sont réparties selon six types principaux. Les isothermes rencontrées au cours de ce travail sont de type II ou IV. L'allure de ces isothermes est représentée sur la Figure 2-8.

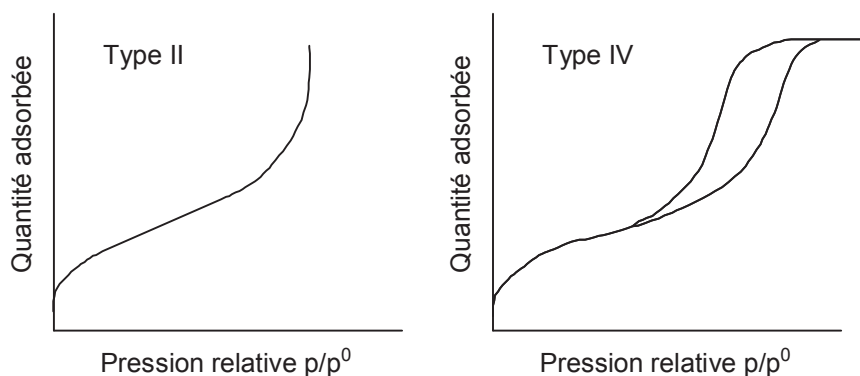


Figure 2-8 : Isothermes d'adsorption / désorption de type II et IV

L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants présentant des grands mésopores ou des macropores à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. L'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas toujours réversible : on observe généralement une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.

✓ Détermination de la surface spécifique

L'une des informations disponibles à partir de l'isotherme d'adsorption / désorption d'azote est la surface spécifique. La surface spécifique d'un matériau est l'étendue de la surface interne (les parois des pores) et externe, accessible à un adsorbable et rapportée à un gramme de solide. Elle est donc exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de solide. La surface spécifique peut être déterminée au point de l'isotherme correspondant à la formation complète de la monocouche. En effet, à ce point, toute la surface interne et externe de l'échantillon est théoriquement recouverte de molécules d'azote, placées côte à côte. La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (méthode de Brunauer, Emmet et Teller).⁶ Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives (p/p^0) comprises entre 0,05 et 0,35, domaine de pression correspondant à la formation de la monocouche d'azote et des couches supplémentaires. Ce calcul repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie.
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables.
- Il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption: la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche précédente.
- La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbable, sauf pour la première couche où elle est supérieure.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

Lorsque toutes ces hypothèses de calcul sont respectées, le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation dite BET⁷ (Équation 2.17):

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.17)$$

où

- V est le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP).
- V_{mono} est le volume d'azote adsorbé sur le solide formant la monocouche ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP).
- P_0 est la pression de saturation de la vapeur d'azote concernée.

- C_{BET} est une constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote E_L . De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C_{BET} (Équation 2.18).

$$C_{\text{BET}} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2.18)$$

La valeur de V_{mono} peut être alors déduite, et ainsi la surface spécifique du matériau, généralement appelée S_{BET} , s'exprime selon l'Équation 2.19 :

$$S_{\text{BET}} = n.N.\sigma = \frac{V_{\text{mono}}.N.\sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad (2.19)$$

où :

- S_{BET} est la surface spécifique du matériau ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).
- n est le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à $V_{\text{mono}}/V_{\text{STP}}$ (à savoir $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$).
- N est le nombre d'Avogadro ($6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$).
- σ est la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).⁸

✓ Détermination du volume poreux

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'Équation 2.20 :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} V}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547.10^{-3}.V \quad \text{pour } p/p^0 > 0,95 \quad (2.21)$$

où :

- V_{poreux} est le volume d'azote en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.
- ρ_{gaz} désigne la masse volumique de l'azote à l'état gazeux (g.cm^{-3}).
- ρ_{liquide} désigne la masse volumique de l'azote à l'état liquide (g.cm^{-3}).
- V est le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1} \text{ STP}$).

✓ Détermination du diamètre des pores

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Dans le cadre de ce travail, la distribution en taille des pores (DTP) des solides synthétisés a été déterminée grâce à la méthode dite de BJH⁹ (Barett – Joyner – Halenda) en tenant compte de la correction proposée par Broekhoff-de-Boer^{10,11} et appliquée à la branche de désorption. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux. Cette méthode a été critiquée par Galarneau *et al.*¹² car elle sous estime les tailles réelles des pores. Cependant, dans le cas présent, cette méthode n'a pas été utilisée pour déterminer des tailles précises de pores, mais surtout dans le but d'effectuer des comparaisons entre les tailles des pores de différents matériaux.

G- Interaction entre les constituants du matériau

RMN en phase solide

Dans le cadre de ce travail, la RMN du solide a permis de vérifier l'intégrité des principes actifs et des tensioactifs au sein de la matrice silicique, de déterminer l'influence de la présence des molécules actives sur la matrice hôte, de confirmer la présence d'interactions entre les différents constituants du matériau et dans certains cas, de proposer un schéma de l'organisation de ces matériaux.

La RMN haute résolution à l'état solide est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des spins nucléaires des atomes considérés lorsque ceux-ci sont placés dans un champ magnétique. Il en résulte des interactions susceptibles de fournir des informations quant à la structure du matériau. Ainsi, la mesure du déplacement chimique (δ) par rapport à une référence permet de caractériser l'environnement local d'un noyau.^{13,14,15}

Du fait de l'anisotropie de déplacement chimique et de l'existence d'interactions dipolaires ou quadripolaires (pour les noyaux possédant un spin supérieur à $\frac{1}{2}$), les signaux obtenus sont relativement larges comparativement à ceux observés en phase liquide. Diverses techniques sont développées afin d'annuler ou de minimiser ces interactions.¹⁶ Celles utilisées dans le cadre de ce travail sont brièvement décrites ci-après.

✓ Rotation à l'angle magique (MAS)

Dans les liquides, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenniser la partie anisotrope des interactions. Les résonances alors présentes sur les spectres sont très fines. Dans les solides, les interactions anisotropes ne sont plus moyennées par le mouvement. Le spectre RMN est alors constitué de raies élargies par la contribution de l'anisotropie des interactions qui diffèrent pour chacun des cristallites. Pour améliorer la résolution d'un spectre RMN, Andrew *et al.*¹⁷ et Lowe¹⁸ ont conçu une méthode appelée rotation à l'angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à faire tourner l'échantillon dans le spectromètre, à une fréquence de quelques milliers ou dizaines de milliers de Hz, autour d'un axe incliné par rapport à la direction verticale du champ magnétique interne B_0 d'un angle θ égal à $54^\circ 44'$ (voir Figure 2-9). Cet angle appelé "*angle magique*" permet de réduire l'influence des interactions anisotropes. Il est possible de montrer que, pour des vitesses de rotation suffisantes (*i.e.*, supérieure à la largeur de raie exprimée en Hz et observée dans les conditions statiques), les interactions telles que l'anisotropie du déplacement chimique et le couplage dipolaire hétéronucléaire sont moyennées à zéro. On obtient ainsi un spectre dit "*de haute résolution*".

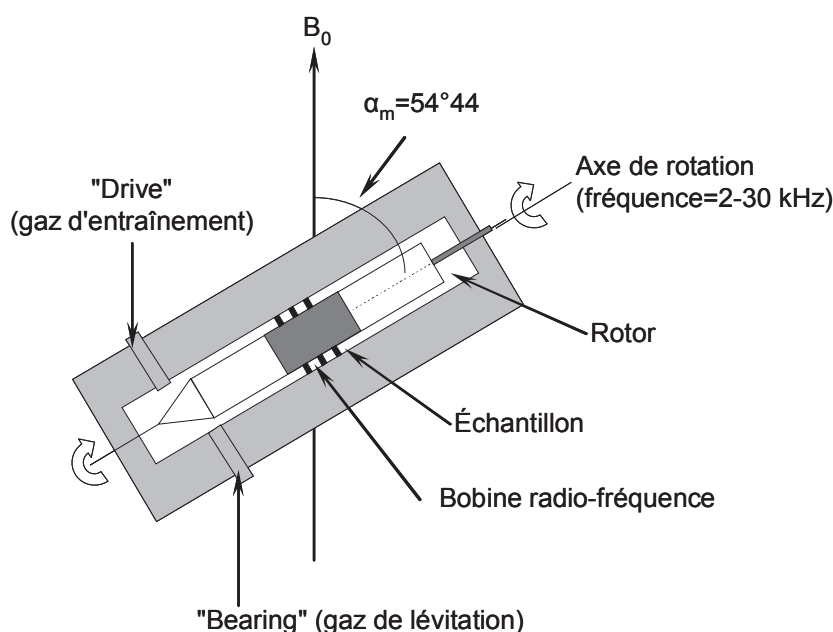


Figure 2-9 : Schéma de principe d'une sonde MAS

La séquence d'impulsions la plus simple (Figure 2-10) utilisée pour une expérience en rotation à l'angle magique, consiste en une seule impulsion de 90° à la suite de laquelle la décroissance de l'aimantation FID (Free Induction Decay ou mouvement de précession libre)

est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l'électronique. Le temps minimum entre deux acquisitions est égal à environ cinq fois T_1 , où T_1 est le temps de relaxation spin-réseau, c'est-à-dire le temps nécessaire au retour à l'équilibre. Le spectre est finalement obtenu après transformée de Fourier, puis un phasage et une correction de la ligne de base effectués à l'aide du logiciel TOPSPIN de BRUKER.

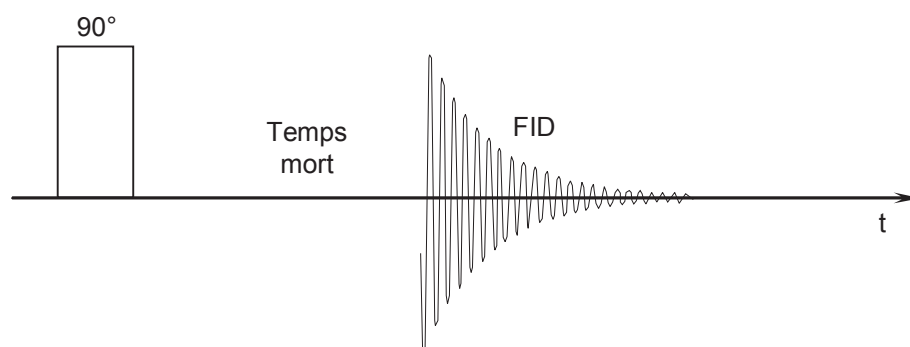


Figure 2-10 : Représentation schématique d'une séquence à une impulsion

En présence de protons, il est nécessaire de découpler (DEC) ces protons pendant l'acquisition du signal (^{13}C , ^{29}Si ou ^{15}N), afin de diminuer l'élargissement dû aux interactions dipolaires ^1H - ^{13}C , ^1H - ^{29}Si ou ^1H - ^{15}N . Cette technique de découplage des protons, appelée MAS-Dec, a également été utilisée au cours des caractérisations.

✓ **Polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CPMAS)**

Les spectres de RMN du ^{13}C ou de ^{15}N ont été enregistrés en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CPMAS). Par rapport à une séquence MAS simple, la polarisation croisée, dont la séquence est illustrée sur la Figure 2-11, consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant I comme le proton vers un autre noyau S plus rare, tel que l'azote ou le carbone, grâce au couplage dipolaire entre les deux noyaux. Cette technique permet d'améliorer le rapport signal sur bruit de l'enregistrement. D'autre part, la modification du temps de contact (temps durant lequel le transfert d'aimantation est autorisé) permet d'observer sélectivement des noyaux H-N ou H-C en proximité spatiale. Pour les temps de contact les plus courts, seuls les sites les plus proches des noyaux I sont observés. En outre, des mesures de T_1 ^1H ont été réalisées sur tous les échantillons grâce à la séquence inversion-récupération. Contrairement à la technique MAS, la technique CPMAS n'est pas quantitative.

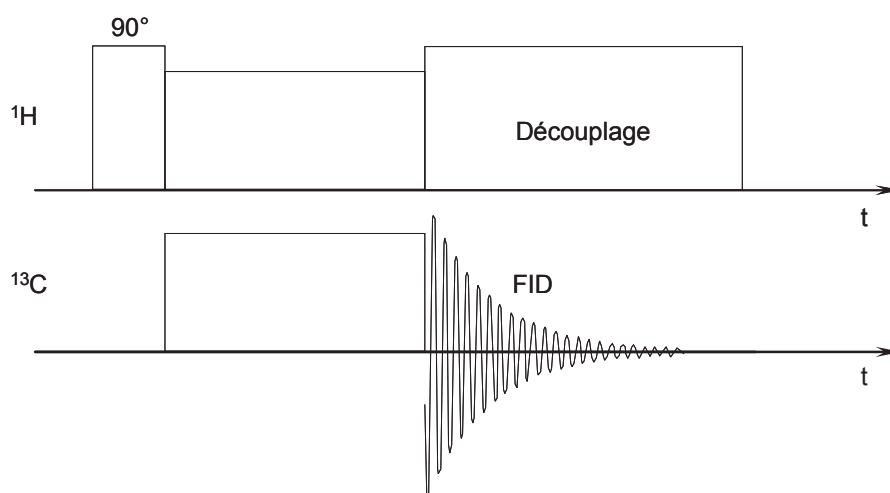


Figure 2-11 : Représentation schématique d'une séquence CPMAS ^1H - ^{13}C

Les conditions d'enregistrement des spectres RMN CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ et $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ sont reportées dans le Tableau 2-4.

✓ Déphasage dipolaire

Dans le but de pouvoir identifier les résonances correspondant aux carbones quaternaires sur les spectres RMN ^{13}C , des spectres RMN CPMAS ^1H - ^{13}C ont été acquis en utilisant la technique du déphasage dipolaire. En effet, l'insertion d'un délai, sans découplage proton entre la séquence CP et l'enregistrement du signal permet de supprimer les résonances correspondant aux carbones liés à des protons. Ces spectres ont été enregistrés avec un délai synchronisé avec la vitesse de rotation ($\sim 70 \mu\text{s}$), comme illustré sur la Figure 2-12 et suggéré dans la littérature pour des solides organiques.¹⁹

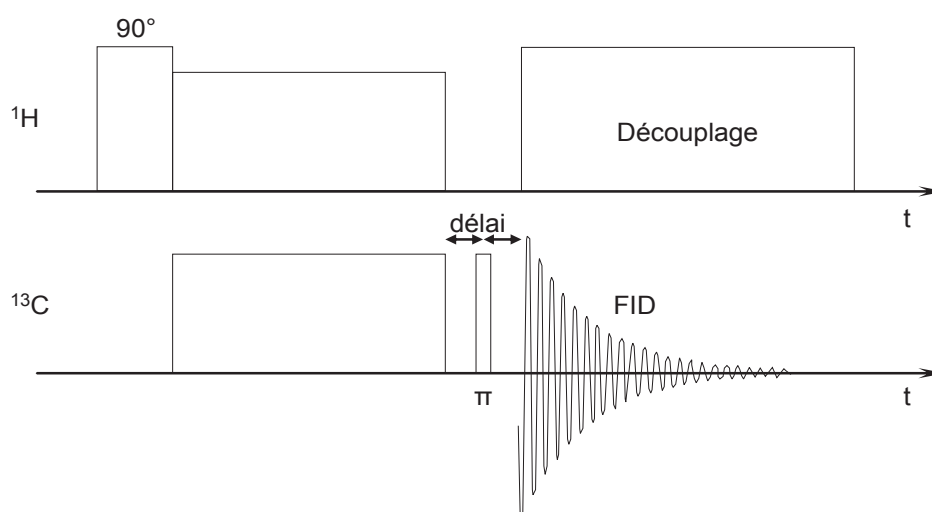


Figure 2-12 : Représentation schématique d'une séquence CPMAS ^1H - ^{13}C avec déphasage dipolaire

✓ RMN 2D: Corrélation Hétéronucléaire (HETCOR)

La corrélation hétéronucléaire (HETCOR) permet d'obtenir des informations sur la proximité spatiale entre deux noyaux de natures différentes.²⁰ Au cours de cette thèse, des expériences HETCOR ^1H - ^{13}C et ^1H - ^{29}Si ont été réalisées dans le but de localiser les différentes molécules organiques (tensioactif et principe actif) au sein de la matrice silicique. Cette technique permet donc de confirmer la proximité spatiale entre les différents constituants du système et de déterminer les groupes fonctionnels de chaque constituant qui interagissent entre eux.

Ces expériences peuvent être décrites comme une extension bidimensionnelle de l'expérience de polarisation croisée (CPMAS) en introduisant et en incrémentant un temps d'évolution t_1 avant le transfert d'aimantation des spins I vers les spins S (Figure 2-13). En variant le temps de contact, il est alors possible de moduler l'extension spatiale de la corrélation.

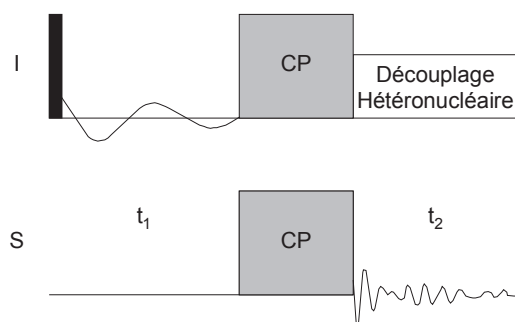


Figure 2-13 : Représentation schématique d'une séquence HETCOR

Pendant la période d'évolution t_1 , seuls les déplacements chimiques des spins I (protons) s'expriment. Puis, un transfert d'aimantation des spins I vers les spins S (carbone ou silicium) s'effectue. Enfin, le signal RMN ^{13}C ou ^{29}Si est détecté en présence d'un découplage ^1H , c'est pourquoi les déplacements chimiques ^{13}C ou ^{29}Si s'expriment seuls durant t_2 .

Après avoir appliqué une double transformée de Fourier, le résultat final est représenté sous la forme d'un diagramme à deux dimensions.¹⁶ La position de la raie dans la dimension 2 est déterminée par le déplacement chimique du carbone ou du silicium considéré et la position de la raie dans la dimension 1 est déterminée par le(s) déplacement(s) chimique(s) du (des) proton(s) directement lié(s) à ce carbone ou ce silicium. Un pic croisé traduit alors l'existence d'un couplage entre deux spins. Par exemple, les protons dont le signal possède un déplacement chimique correspondant à la dimension 1 sont en interaction avec les atomes de carbone ou de silicium possédant le déplacement chimique indiqué par la dimension 2, ce qui implique une proximité spatiale entre ces deux types d'atome.

✓ RMN 2D Double Quanta et Rotation à l'Angle Magique (DQMAS)

La rotation à l'angle magique (MAS) permet d'améliorer la résolution spectrale en moyennant les interactions anisotropes et notamment le couplage dipolaire. Afin de mettre en évidence la proximité spatiale entre spins nucléaires de même nature, ce couplage dipolaire homonucléaire doit être réintroduit grâce à une séquence d'impulsion. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes dont la séquence d'impulsion back to back (notée BABA, voir Figure 2-14).²¹ Cette expérience est effectuée à haute vitesse ($\gamma_r = 30$ kHz) sur les silices mésoporeuses étudiées, de façon à bénéficier de la meilleure résolution possible pour les différentes résonances étudiées.

La mise en évidence de l'existence de paires de spin $\frac{1}{2}$ a lieu en créant des cohérences double-quanta. La cohérence double-quanta correspond à une transition entre un niveau d'énergie dans lequel les spins nucléaires sont dans l'état β et un niveau d'énergie dans lequel ils sont tous deux dans l'état α . Cette expérience à deux dimensions (voir Figure 2-14) consiste à exciter les cohérences double-quanta puis, après un temps t_1 , à les reconverter en cohérences à zéro quantum. La reconversion des cohérences double-quanta est effectuée à l'aide d'une série d'impulsion 90° identique à celle utilisée pour l'excitation (même durée et même entier n , cf Figure 2-14). Après un délai t_d , une impulsion 90° est appliquée afin de créer l'aimantation transversale permettant de détecter le signal. Si l'incrément t_1 est fixé à une période du rotor ($\tau_R = 1 / \gamma_R$), un spectre bidimensionnel synchronisé avec la vitesse de rotation est obtenu, alors que si t_1 est plus petit la largeur spectrale augmente et conduit à l'observation de bandes de rotation.²²

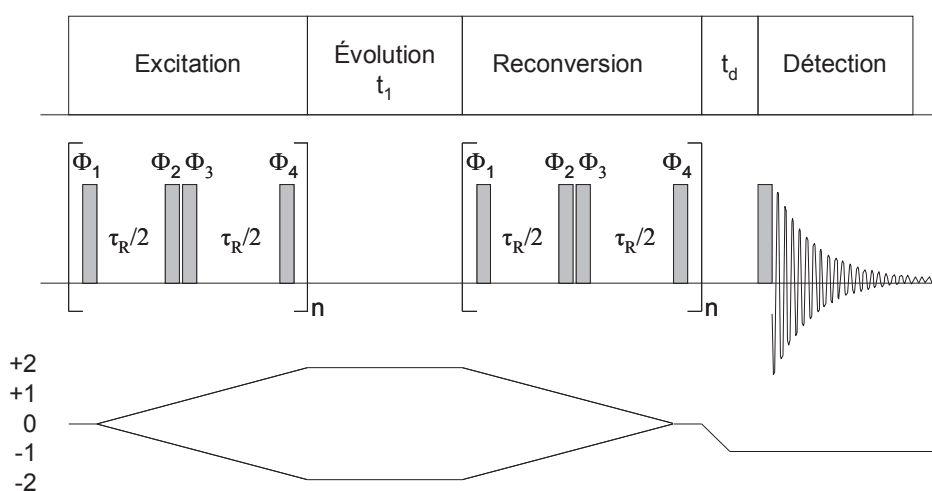


Figure 2-14 : Séquence d'impulsion et diagramme de transfert pour une expérience RMN DQMAS utilisant une séquence de recouplage BABA. Les blocs rectangulaires représentent des impulsions de 90° et τ_R correspond à une période de rotation

La corrélation homonucléaire est basée sur le couplage dipolaire, inversement proportionnel au cube de la distance entre les spins de même nature et met en évidence les différentes connectivités entre ces spins. La présence ou non d'une cohérence double-quanta pour une résonance donnée, observée sur une expérience DQMAS monodimensionnelle lorsque les périodes d'excitation et de reconversion sont petites, permet de distinguer entre des noyaux fortement ou faiblement couplés.²³

Pour un système de spin donné, présentant des protons fortement couplés par interaction dipolaire homonucléaire (Figure 2-15), l'expérience BABA est interprétée comme suit : une paire de protons couplés (distants de moins de 4,5 Å) présentant des déplacements chimiques différents δ_1 et δ_2 se caractérise par deux pics de corrélation situés hors diagonale à δ_1 et δ_2 dans la dimension SQ (Single Quantum) et $(\delta_1 + \delta_2)$ dans la dimension DQ (Double Quantum). Pour des protons présentant les mêmes déplacements chimiques δ_i , un unique pic de corrélation est observée sur la diagonale à δ_i dans la dimension SQ et à $2\delta_i$ dans la dimension DQ (la pente de l'expérience 2D est égale à 2). Un proton isolé apparaîtra sur le spectre ^1H MAS à une dimension mais pas sur le spectre ^1H 2D DQMAS.

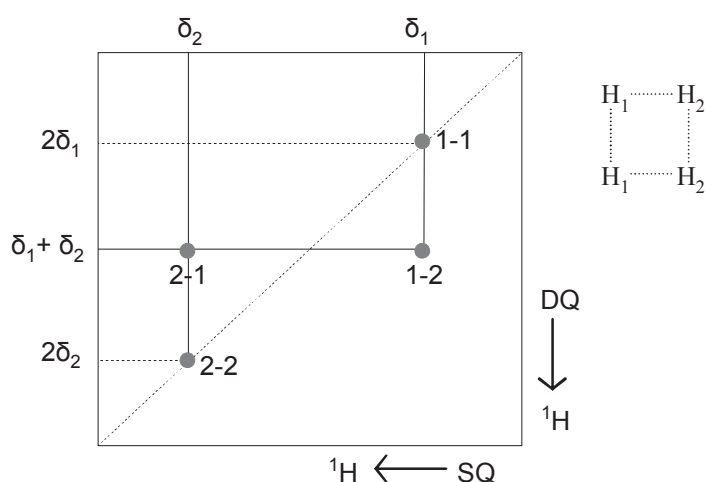


Figure 2-15 : Système schématique de quatre couplages dipolaires entre ^1H spatialement proches ($\text{H}_1 \cdots \text{H}_1$, $\text{H}_1 \cdots \text{H}_2$, et $\text{H}_2 \cdots \text{H}_2$)²⁴

✓ *Caractéristiques des noyaux étudiés (^{29}Si , ^{13}C , ^1H et ^{15}N)*

Le Tableau 2-3 rassemble les caractéristiques des noyaux étudiés (^{29}Si , ^{13}C , ^1H et ^{15}N), alors que les conditions d'enregistrement des spectres sont récapitulées dans le Tableau 2-4.

Isotope	²⁹ Si	¹³ C	¹ H	¹⁵ N
Spin	1/2	1/2	1/2	1/2
Abondance naturelle (%)	4,7	1,1	100	0,36
γ (10^7 rad.T ⁻¹ .s ⁻¹)	-5,3188	6,7283	26,7520	-2,712
Fréquence de résonance en MHz (B ₀ en T)	59,62 (7,1)	100,2 (9,4)	400,0 (9,4)	30,42 (7,1)
Référence	TMS ^(a)	TMS ^(a)	TMS ^(a)	Glycine

(a) TMS : tétraméthylsilane (Si(CH₃)₄)

Tableau 2-3 : Caractéristiques des différents noyaux étudiés en RMN

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance II 300 ou 400 MHz (champ magnétique B₀ respectivement égaux à 7,1 T et 9,4 T). Les sondes employées sont de trois types (2,5 ; 4 ou 7 mm) et dépendent du noyau étudié et de la vitesse désirée (Tableau 2-4). Les rotors utilisés sont constitués d'un corps en zircone et de bouchons à ailettes en téflon.

Isotope	¹ H	²⁹ Si	¹³ C		¹⁵ N
Séquence	MAS	MAS + DEC	MAS + DEC	CPMAS ¹ H / ¹³ C	CPMAS ¹ H / ¹⁵ N
Durée de l'impulsion (μs)	2,3	2	3	3,2	8
Angle d'impulsion	$\pi/2$	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/2$	$\pi/2$
Temps de recyclage (s)	4	60 ou 80	60	4	4
Temps de contact (μs)	-	-	-	1000	4000
Vitesse de rotation (kHz)	30	4	12	12	4
Sonde utilisée (mm)	2,5	7	4	4	7

Tableau 2-4 : Conditions d'enregistrement des spectres RMN

Les décompositions des spectres RMN réalisés dans le but de déterminer la proportion des espèces correspondantes ont été effectuées avec le logiciel DMfit.²⁵

Références bibliographiques du Chapitre 2

- ¹ Voegtlin A.C.; Matijasic A.; Patarin J.; Sauerland C.; Grillet Y.; Huve L. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 137.
- ² Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.*, 1996, 1367.
- ³ Rapport de Stage de Master 2, Marx, N. ; 2006.
- ⁴ Keene, M.T.J.; Gougeon, R.D.M.; Denoyel, R.; Harris, R.K., Rouquerol, J.; Llewellyn, P.L.; *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2843.
- ⁵ Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl.Chem.*, 1985, 57, 603.
- ⁶ Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- ⁷ Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Academic Press, San Diego*, 1999.
- ⁸ Emmet, P.H.; Brunauer, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1553.
- ⁹ Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- ¹⁰ Broekhoff, J. C. P.; de Boer, J. H. J. *Catal.* 1967, 9, 15-27.
- ¹¹ Broekhoff, J. C. P.; de Boer, J. H. J. *Catal.* 1968, 10, 377-390.
- ¹² Galarneau, A.; Desplandier, D.; Dutartre, R.; Renzo, F.D. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 27, 297.
- ¹³ Delevoye, L. Thèse de l'université de sciences et technologie de Lille, 1998.
- ¹⁴ Mehring, M. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983.
- ¹⁵ Fyfe, A.C. C.F.C. Press Guelph, Ontario, Canada, 1983.
- ¹⁶ Canet, D. *La RMN : concepts et méthodes*, InterEditions, Paris, 1991.
- ¹⁷ Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G. *Nature*, 1958, 182, 1659.
- ¹⁸ Löwe, I.J. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2, 285.
- ¹⁹ Witt, J.; Fenzke D.; Hoffmann, W. D. *Appl. Magn. Reson.*, 1992, 3, 151.
- ²⁰ Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaum, A. *Clarendon Press, Oxford*, 1997.
- ²¹ Sommer, W.; Gottwald, J.; Demco, D.E.; Spiess, H.W. *J. Magn. Res.*, 1995, A113, 131.
- ²² Brown, S.P.; Zhu, X.X.; Saalwächter, K.; Spiess, H.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4275.
- ²³ Benhabbour, S.R.; Chapman, R.P.; Scharfenberger, G.; Meyer, W.H.; Goward, G.R. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1605.
- ²⁴ Arrachart, G.; Carcel, C.; Moreau, J.; Hartmeyer, G.; Alonso, B.; Massiot, D.; Creff, G.; Bantignies, J.L.; Dieudonne, P.; Wong Chi Man, M.; Althoff, G.; Babonneau, F.; Bonhomme, C. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 392.
- ²⁵ Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; LeCalvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujol B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40, 70.

Chapitre 3 : Encapsulation de filtres UV au sein de silices mésoporeuses

I- Encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses	68
A- Optimisation de la composition du matériau	68
1- Composition du matériau en fonction du milieu réactionnel.....	68
2- Stabilité de l'encapsulation en fonction de la composition du matériau	72
3-Conclusion	76
B- Caractérisations physico-chimiques des silices mésoporeuses	77
1- Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible	77
2- Structure : Diffraction de rayons X	78
3- Morphologie : Microscopie Électronique	79
4- Tests de solubilité.....	81
5- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	82
C- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse.....	87
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	87
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	88
3- Localisation spatiale des constituants : RMN 2D - Corrélations Homo- et Hétéro- nucléaires.....	91
D- Conclusion sur l'encapsulation de Parsol HS.....	94

II- Encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses96

A- Optimisation de la composition du matériau.....	97
1- Composition du matériau en fonction du milieu réactionnel.....	97
2- Stabilité de l'encapsulation en fonction de la composition du matériau	100
3-Conclusion	103
B- Caractérisations physico-chimiques des silices mésoporeuses	104
1- Structure : Diffraction de rayons X	104
2- Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible	109
3- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	110
4- Morphologie : Microscopie Électronique	113
C- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse.....	117
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	117
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	119
D- Essais d'optimisation de la stabilité de l'encapsulation.....	123
Variation de la longueur de chaîne du tensioactif.....	123
a- Composition et stabilité de l'encapsulation des silices mésoporeuses.....	123
b- Caractérisation physico-chimiques des silices mésoporeuses.....	128
c- Conclusion.....	131
E- Conclusion sur l'encapsulation de Parsol MCX	132

III- Conclusion sur l'encapsulation de filtres UV.....133

Références bibliographiques du Chapitre 3135

La connaissance des effets néfastes du rayonnement solaire a entraîné un besoin en protection solaire efficace croissant, c'est pourquoi de plus en plus de consommateurs utilisent des crèmes solaires pour éviter les désagréments causés par le soleil.^{1,2} L'efficacité des crèmes solaires est majoritairement due à la présence de filtres organiques qui sont des molécules aromatiques possédant un spectre d'absorption dans l'UV. Au cours de cette thèse, deux composés organiques fréquemment utilisés en tant que filtre UV ont été étudiés : il s'agit du Parsol HS^{1,3} et du Parsol MCX.^{1,4} Étant donné que ces filtres se dégradent sous l'action de la lumière, il faut porter une attention particulière à la photostabilité des filtres UV et / ou s'assurer que ces filtres et leurs produits de dégradation ne soient jamais en contact avec la peau du consommateur. L'encapsulation de ces filtres UV au sein de matrice inorganiques ou organiques peut permettre de pallier à ces problèmes grâce à la formation d'une couche protectrice autour de ces principes actifs. Cependant, ces systèmes ont rapidement montré des faiblesses telles que des problèmes de stabilité dans le temps, avec par exemple relargage des molécules actives lors de la formulation ou du contact avec la sueur présente sur la peau, et des taux d'encapsulation en principe actif trop faibles (≤ 20 % en masse). L'encapsulation de ces filtres UV au sein de silices mésoporeuses, qui constitue une stratégie innovante, a été utilisée au cours de cette thèse. En effet, ce type de matériau possède un grand volume poreux ce qui peut permettre d'obtenir un taux d'encapsulation élevé et une bonne stabilité de l'encapsulation.

Ce chapitre résume les résultats obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* de deux filtres UV organiques, le Parsol HS et le Parsol MCX, au sein de silices mésoporeuses. L'encapsulation *in-situ* a été privilégiée notamment pour sa performance supposée, son originalité et sa simplicité de mise en oeuvre. En effet, le faible nombre d'étapes pour l'élaboration de ces matériaux est intéressant du point de vue industriel. Le but est d'arriver à inclure une grande quantité de filtre organique dans les pores de la silice mésoporeuse directement au cours de leur formation. Les principes actifs devraient alors être piégés au sein de la matrice silicique, ce qui permettrait d'éviter leur relargage et donc d'obtenir des matériaux présentant une bonne innocuité. Le filtre organique devrait se placer à proximité ou dans les micelles de tensioactif, suivant son caractère hydrophobe ou hydrophile. Ainsi, dans le cas du Parsol HS qui est hydrophile, les molécules devraient en principe se placer à proximité des têtes polaires hydrophiles du tensioactif, comme illustré sur la Figure 3-1a. De la même façon, les molécules de Parsol MCX qui sont elles hydrophobes, devraient se placer au niveau des chaînes carbonées apolaires hydrophobes (Figure 3-1b).

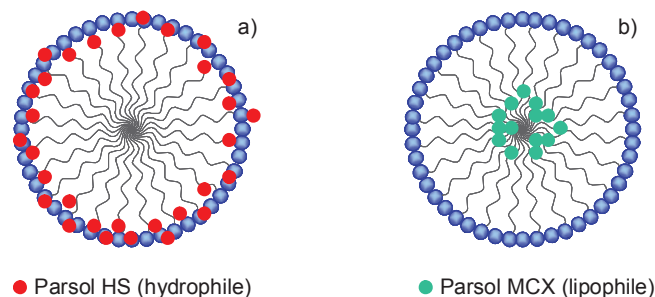


Figure 3-1 : Répartition supposée des molécules de Parsol vis-à-vis des micelles suivant leur caractère hydrophile ou lipophile

Ce chapitre s'articule autour de deux parties. L'étude de l'encapsulation du filtre UV hydrophile (Parsol HS) au sein de silices mésoporeuses est présentée dans une première partie. La seconde partie décrit les résultats obtenus lors de l'encapsulation du filtre UV lipophile (Parsol MCX). Chacune des deux parties expose les modes opératoires utilisés pour encapsuler les deux principes actifs, les caractérisations des matériaux obtenus, ainsi que les études qui ont permis d'optimiser la composition du matériau et la stabilité de l'encapsulation du filtre UV.

De plus, les meilleurs matériaux synthétisés seront caractérisés plus en détails afin de comprendre leurs propriétés et plus particulièrement la stabilité de l'encapsulation. En effet, ces caractérisations permettront de mettre en évidence la présence d'éventuelles interactions entre les différents constituants du matériau et pourront suggérer une localisation des principes actifs et des tensioactifs au sein des matrices de silices mésoporeuses.

I- Encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses

L'encapsulation *in-situ* de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses représente un concept original car pour le moment, le piégeage de ce type de molécule n'a été effectué que dans des matrices minérales de type argile⁵ ou dans des matrices organiques telles les cyclodextrines.⁶ De plus, aucun matériau de ce type n'est commercialisé car ils présentent des taux d'encapsulation en Parsol HS ne dépassant pas les 5 % en masse. L'encapsulation de filtre UV hydrophile au sein des silices mésoporeuses devrait permettre d'atteindre des taux d'encapsulation plus élevé. Pour rappel, la formule chimique semi-développée, la masse molaire, l'aspect, le coefficient de partage eau/octanol ($K_{o/w}$)⁷ indiquant le caractère hydrophile de la molécule et la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale en milieu solvant de ce filtre UV sont consignés sur la Figure 3-2.

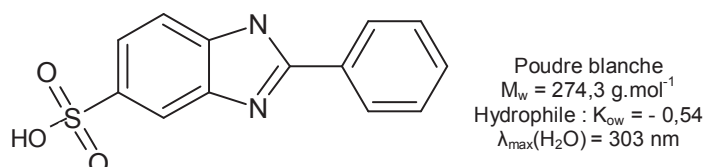


Figure 3-2 : Formule chimique, aspect, masse molaire, $K_{o/w}$ et λ_{max} du Parsol HS

A- Optimisation de la composition du matériau

1- Composition du matériau en fonction du milieu réactionnel

Le Parsol HS a été encapsulé au sein de silices mésoporeuses à partir du protocole Voegtlin₉₀⁸ (cf. § 2.II.A). En effet, l'utilisation de silicate de sodium en tant que précurseur de silice et la présence de soude dans le milieu réactionnel favorisent la dissolution de ce principe actif car sa solubilité augmente avec la basicité du milieu.^{9,10}

La faisabilité de l'encapsulation de Parsol HS au sein de silice mésoporeuse a été prouvée au laboratoire lors d'études préliminaires (stages postdoctoral¹¹ ou de Master 2¹²) grâce à la synthèse de plusieurs matériaux mésoporeux présentant des taux d'encapsulation en Parsol HS compris entre 5 % et 35 % en masse. Ces synthèses ont également montré qu'un pourcentage de silice inférieur à 25 % en masse conduit à l'obtention de matériaux ayant un toucher désagréable, ce qui n'est pas conforme au cahier des charges du projet.

Pour rappel, le but est d'obtenir des matériaux présentant un taux d'encapsulation en filtre UV s'approchant de 50 % en masse et ne présentant pas de relargage de filtre UV en milieu solvant au cours du temps. Au cours de ce travail de thèse, une quinzaine d'échantillons ont été synthétisés à partir de milieux réactionnels présentant différentes

compositions de façon à déterminer les paramètres qui gouvernent les propriétés des matériaux obtenus. Ce chapitre présente les résultats obtenus pour huit de ces matériaux. La composition molaire des milieux réactionnels est la suivante :

$$1 \text{ SiO}_2 ; x \text{ C}_{16}\text{TMACl} ; y \text{ Parsol HS} ; 2y \text{ NaOH} ; w \text{ H}_2\text{O} \text{ avec:}$$

- x et y varient à chaque synthèse.
- Le nombre de moles de NaOH est systématiquement égal à deux fois le nombre de moles de Parsol HS dans le but d'obtenir un milieu suffisamment basique pour assurer une dissolution totale du filtre UV.
- Toutes les synthèses ont été réalisées au sein d'un milieu contenant une masse d'eau égale à 8,3 fois la masse totale des autres réactifs (tensioactif, silice et filtre UV), de façon à assurer une bonne solubilité des réactifs et une bonne agitation du milieu. La quantité de silice étant différente suivant les synthèses, le rapport molaire silice / eau, et donc le coefficient w , varient.

Dans la suite de ce chapitre, les matériaux seront nommés SM-HS-X (Silice Mésoporeuse - Parsol HS- X), X étant le numéro de synthèse compris entre 1 et 8. Le Tableau 3-1 résume les coefficients x , y et w utilisés pour chaque synthèse, les rapports molaires tensioactif / principe actif (TA / PA) calculés à partir des coefficients x et y , ainsi que les pourcentages massiques en silice, tensioactif et filtre UV introduits dans le milieu réactionnel.

Matériau n°		SM-HS-1	SM-HS-2	SM-HS-3	SM-HS-4	SM-HS-5	SM-HS-6	SM-HS-7	SM-HS-8
Composition molaire	x (C ₁₆ TMACl)	0,21	0,25	0,42	0,29	0,19	0,15	0,17	0,12
	y (Parsol HS)	0,16	0,22	0,38	0,31	0,29	0,29	0,38	0,37
	w (H ₂ O)	79	92	139	111	92	85	101	92
Rapport molaire C ₁₆ TMACl / Parsol HS		1,37	1,14	1,10	0,96	0,64	0,50	0,45	0,34
Pourcentage massique	C ₁₆ TMACl	40	40	45	40	30	25	25	20
	Parsol HS	25	30	35	37	40	43	48	50
	SiO ₂	35	30	20	23	30	32	27	30

Tableau 3-1 : Composition des milieux réactionnels pour l'encapsulation de Parsol HS

Le pourcentage massique de Parsol HS présent au sein du milieu réactionnel s'échelonne entre 25 % en masse au minimum pour l'échantillon SM-HS-1 et 50 % en masse au maximum pour l'échantillon SM-HS-8.

Les compositions de tous les échantillons synthétisés à partir de ces milieux réactionnels ont été déterminées grâce à la spectroscopie de Fluorescence X et la thermogravimétrie (cf. § 2.III.A). Elles sont consignées dans le Tableau 3-2. Il est important de noter que le tensioactif présent au sein du matériau est de type $C_{16}TMA^+$, l'anion chlorure présent dans le milieu réactionnel étant éliminé au cours de la synthèse.

Matériau n°		SM-HS-1	SM-HS-2	SM-HS-3	SM-HS-4	SM-HS-5	SM-HS-6	SM-HS-7	SM-HS-8
Composition (% massique)	$C_{16}TMA^+$	36	32	40	30	33	27	29	24
	Parsol HS	25	29	35	37	27	28	31	27
	SiO_2	39	39	25	33	40	45	40	49

Tableau 3-2 : Composition des matériaux contenant du Parsol HS

Dans un premier temps, il est important de souligner que tous les matériaux synthétisés se présentent sous la forme de poudres blanches, sont agréables au toucher et ne dégagent pas d'odeur, ce qui répond aux attentes exprimées par le cahier des charges.

Le taux d'encapsulation des matériaux est compris entre 25 % et 37 % en masse de Parsol HS. Pour les quatre premiers échantillons, le pourcentage de Parsol HS encapsulé dans le matériau synthétisé est équivalent à celui présent dans le milieu réactionnel. En revanche, les quatre autres matériaux présentent des teneurs en filtre UV significativement inférieures à celles présentes dans le milieu réactionnel. En effet, malgré de fortes concentrations en Parsol HS (jusqu'à 50 %) dans ce milieu, aucun matériau ne présente un taux d'encapsulation en principe actif supérieur à 37 % en masse. Ce phénomène peut être expliqué en observant les rapports molaires TA / PA des milieux réactionnels correspondants. La Figure 3-3 représente l'évolution du pourcentage de Parsol HS encapsulé en fonction du pourcentage de filtre UV présent dans le milieu réactionnel et du rapport molaire TA / PA.

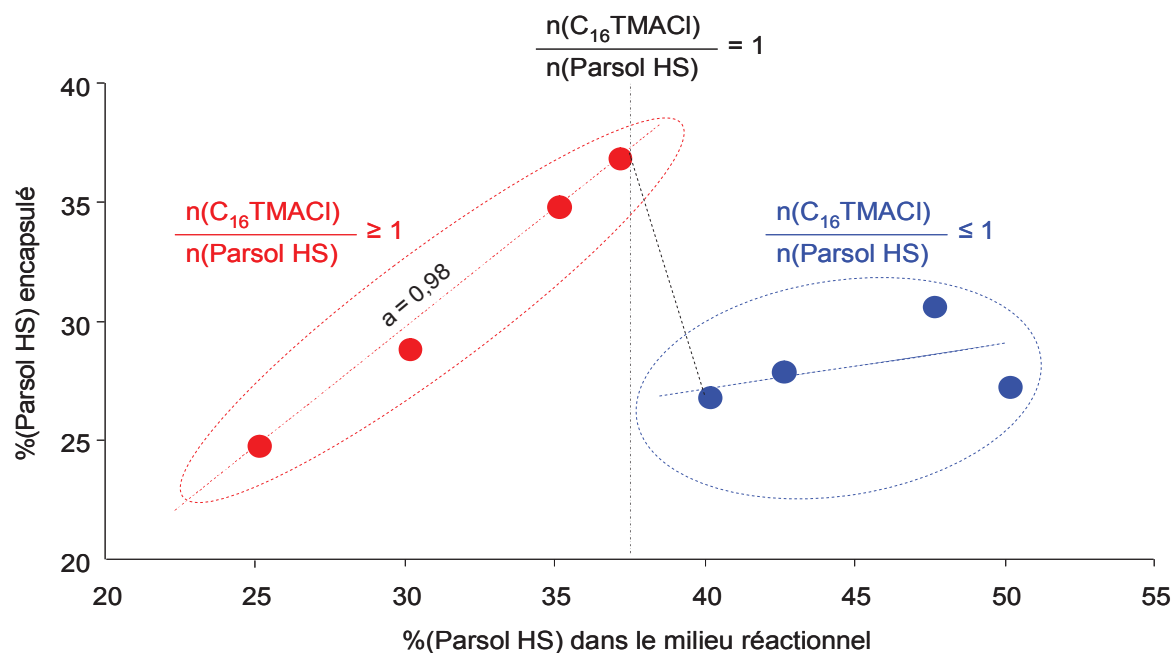


Figure 3-3 : Évolution du pourcentage massique de Parsol HS encapsulé en fonction du pourcentage de filtre UV présent dans le milieu réactionnel

Cette figure montre que lorsque le rapport TA / PA présent dans le milieu réactionnel est supérieur à 1 (et donc tant que le nombre de moles de tensioactif est supérieur à celui de Parsol HS), le pourcentage de filtre UV encapsulé est corrélé au pourcentage de Parsol HS présent dans le milieu de synthèse selon une relation linéaire de type $y = ax$, avec un coefficient directeur environ égal à 1. En revanche, lorsque ce rapport est inférieur à 1, la teneur en filtre UV dans le matériau synthétisé est inférieure à celle du milieu réactionnel.

Ces résultats indiquent que si la quantité molaire de Parsol HS qui se trouve dans le milieu réactionnel est supérieure à celle de tensioactif, une partie du filtre UV présent dans ce milieu ne sera pas incorporé dans le matériau mésoporeux synthétisé mais restera en solution. L'analyse des eaux mères du matériau SM-HS-5 par spectroscopie UV-Visible a permis de confirmer la présence de Parsol HS dans ces solutions. L'analyse des eaux mères par RMN ^1H a également montré l'absence de tensioactif, ce qui indique que la totalité du tensioactif engagé au cours de la synthèse est encapsulée au sein du matériau synthétisé.

Ces résultats peuvent être expliqués en observant la formule du Parsol HS. En effet, cette molécule contient une fonction sulfonate chargée négativement qui est susceptible de subir des interactions de nature électrostatique en présence d'une molécule cationique de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$. Par conséquent, pour un rapport molaire TA / PA égal à 1, chaque molécule de tensioactif encapsulé au sein des pores du matériau entraîne avec elle une molécule de filtre UV. Lorsque ce rapport est inférieur à 1, il n'y a pas assez de molécule de tensioactif pour interagir avec la totalité du filtre UV, ce qui implique qu'une partie du filtre UV présent dans

le milieu réactionnel reste en solution. Par contre, pour un rapport TA / PA supérieur à 1, les molécules de tensioactifs introduites sont en excès.

En revanche, étant donné que la composition optimale nécessitant un rapport molaire TA / PA égal à 1, le taux d'encapsulation en Parsol HS maximal pouvant être atteint est de 37 % en masse (matériau SM-HS-4). En effet, le taux de silice ne pouvant pas être baissé en dessous de 25 % en masse pour assurer de bonnes propriétés sensorielles, le taux d'encapsulation visé de 50 % en masse ne peut pas être atteint.

2- Stabilité de l'encapsulation en fonction de la composition du matériau

Avant de parler de composition optimale du matériau, il faut s'assurer de la stabilité de l'encapsulation de Parsol HS en milieu solvant, qui est un point important du cahier des charges. Pour déterminer la stabilité de l'encapsulation du principe actif hydrophile, les matériaux ont été mis en suspension pendant 24h, deux semaines et trois mois au sein d'une solution aqueuse à pH = 7 ou d'une huile de paraffine (Marcol), en condition statique et à différentes températures. Les solutions obtenues ont été analysées par spectroscopie UV-Visible pour déterminer les pourcentages de relargage en filtre UV (cf. § 2.III.C).

Aucun relargage de Parsol HS n'a été constaté dans le Marcol, quel que soit le temps d'immersion et la température d'analyse. Cette excellente stabilité peut être expliquée par le fait que le Parsol HS est une molécule hydrophile ($K_{ow} = - 0,54$) qui n'a aucune affinité avec le solvant lipophile, c'est pourquoi il n'est pas relargué dans ce type de milieu.

Il est important de préciser que dans la suite de ce chapitre, seuls les résultats des tests de stabilité effectués pendant 24h à 45°C en phase aqueuse à pH=7 seront détaillés. En effet, l'étude de l'influence de la température et du temps d'analyse sur la stabilité de l'encapsulation de Parsol HS en milieu hydrophile a permis de constater que plus la température d'analyse est faible, meilleure est la stabilité de l'encapsulation de Parsol HS en milieu aqueux. En outre, le temps de mise en suspension ne semble pas avoir d'influence significative sur les pourcentages de relargage déterminés. Ces deux remarques sont vérifiées sur la Figure 3-4, qui représente l'évolution du pourcentage de relargage de Parsol HS en milieu hydrophile en fonction de la température et du temps d'immersion.

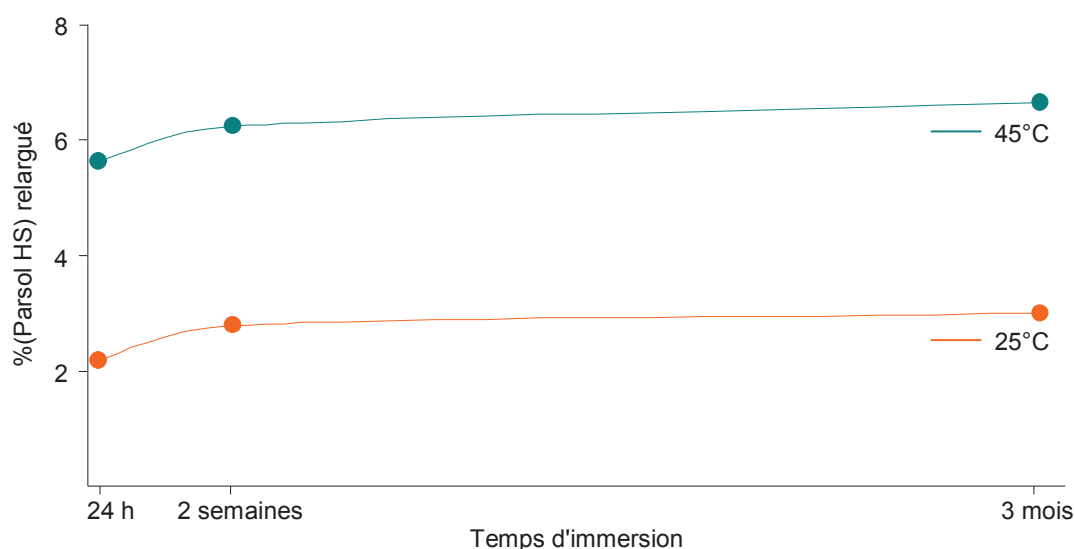


Figure 3-4 : Évolution du pourcentage de Parsol HS relargué en milieu hydrophile (solution tampon à pH=7) en fonction du temps d'immersion et de la température d'analyse

Les résultats obtenus indiquent que la stabilité de l'encapsulation est significativement meilleure lorsque la température diminue, ce qui implique qu'une bonne stabilité de l'encapsulation à 45°C entraîne une stabilité meilleure ou équivalente à des températures inférieures. De plus, les résultats ont montré que les pourcentages de relargage déterminés après 24h en solution ne sont pas significativement différents de ceux observés après deux semaines ou trois mois, ce qui indique que le relargage se produit majoritairement durant les premières heures de contact entre le matériau et la phase aqueuse.

Le Tableau 3-3 résume les pourcentages de relargage déterminés après immersion des matériaux au sein d'une phase aqueuse à 45°C pendant 24h. Ils sont accompagnés du pourcentage de Parsol HS encapsulé dans le matériau de départ et du rapport molaire TA / PA présent au sein du matériau.

Matériau n°	SM-HS-1	SM-HS-2	SM-HS-3	SM-HS-4	SM-HS-5	SM-HS-6	SM-HS-7	SM-HS-8
% (Parsol HS)	25	29	35	37	27	28	31	27
Rapport molaire C ₁₆ TMA ⁺ / Parsol HS	1,38	1,06	1,10	0,78	1,18	0,93	0,90	0,84
%relargage Parsol HS	4	3	3	52	6	40	45	50

Tableau 3-3 : Taux d'encapsulation, rapport molaire TA / PA et pourcentage de relargage en filtre UV après 24h à 45°C en phase aqueuse à pH = 7 des matériaux contenant du Parsol HS

Ce tableau montre que la stabilité de l'encapsulation en Parsol HS est bonne en milieu aqueux pour les matériaux SM-HS-1, 2, 3 et 5, car un faible pourcentage de filtre UV encapsulé est relargué ($\leq 6\%$). En revanche, les matériaux SM-HS-4, 6, 7 et 8 présentent un pourcentage de relargage élevé (compris entre 40 % et 52 %). La différence entre la stabilité de l'encapsulation de ces matériaux peut être expliquée en observant la Figure 3-5, qui représente l'évolution du pourcentage de Parsol HS relargué en fonction du rapport molaire TA / PA du matériau étudié.

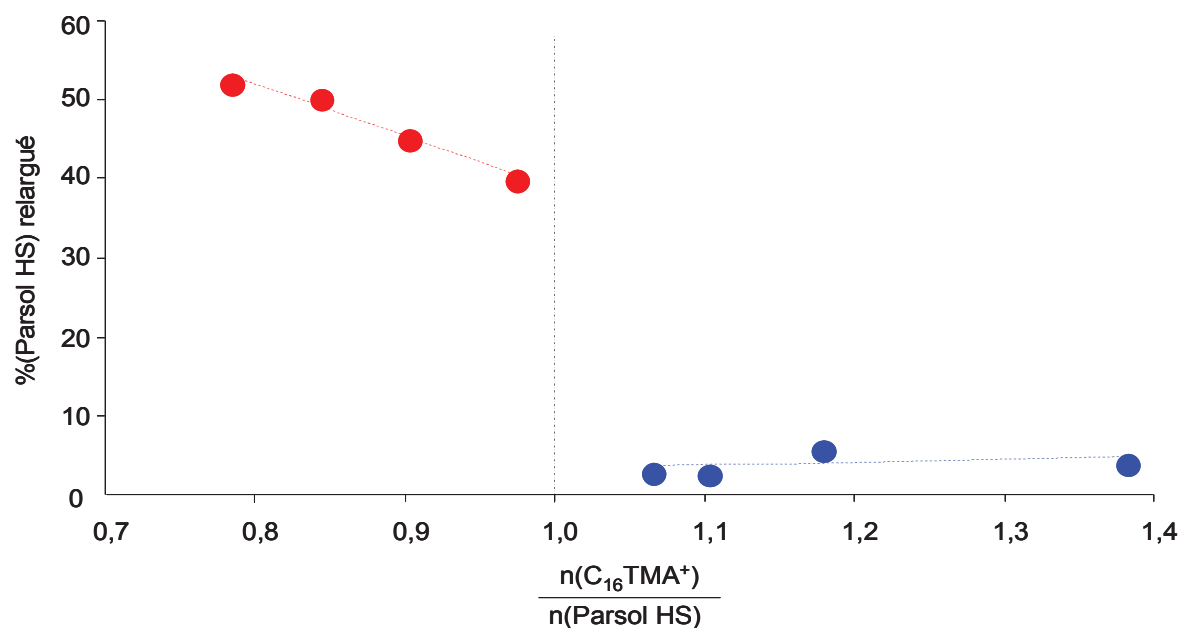


Figure 3-5 : Évolution du pourcentage de Parsol HS relargué en solution en fonction du rapport molaire TA / PA du matériau

La Figure 3-5 montre que le rapport molaire TA / PA du matériau influence la stabilité de l'encapsulation de Parsol HS. En effet, l'encapsulation de Parsol HS est stable pour chaque matériau présentant un rapport TA / PA supérieur à 1. Inversement, un rapport TA / PA inférieur à 1 implique un fort relargage de filtre UV, même si celui-ci diminue progressivement lorsque le rapport TA / PA augmente. Le fait d'augmenter la quantité de tensioactif présente au sein du matériau semble donc permettre d'améliorer la stabilité de l'encapsulation de Parsol HS en milieu hydrophile, ce qui peut être dû à la présence d'interactions entre le $C_{16}TMA^+$ et le Parsol HS au sein du matériau. Lorsque chaque molécule de Parsol HS est en interaction avec une molécule de tensioactif (rapport TA / PA = 1), la stabilité de l'encapsulation est optimale et l'augmentation de la quantité de tensioactif n'a plus d'influence significative sur la stabilité.

D'autre part, un rapport¹³ préconisant la diminution de la teneur en $C_{16}TMA^+$ autorisée au sein des formulations cosmétiques est paru au cours de la thèse, c'est pourquoi la stabilité de l'encapsulation de tensioactif a également été étudiée. L'analyse par RMN 1H (cf. § 2.III.C) des phases aqueuses récupérées après les tests de stabilité effectués sur ces échantillons a permis de montrer que la stabilité de l'encapsulation de $C_{16}TMA^+$ au sein du matériau est excellente. En effet, seul un très faible pourcentage de tensioactif ($\leq 0,2$ % massique) est relargué au cours des tests de stabilité en phase aqueuse. Ce résultat est très important d'un point de vue toxicologique car il permet de s'assurer que le $C_{16}TMA^+$ ne sera pas en contact avec la peau après application de la formulation cosmétique.

Pour compléter cette étude, une analyse par absorption atomique des solutions récupérées a également été effectuée dans le but de déterminer le pourcentage de silicium en solution (cf. § 2.III.C). Les résultats montrent qu'une faible quantité de silice, inférieure à 2 % en masse de la matrice initiale, est dissoute en solution lors des tests de stabilité.

En conclusion, les analyses effectuées ont permis de montrer que les silices mésoporeuses contenant du Parsol HS encapsulé sont stables en milieu hydrophile, en particulier lorsque le rapport molaire TA / PA est supérieur ou égal à 1. Finalement, les pourcentages de relargage de filtre UV, tensioactif et silice ont permis de déterminer indirectement la composition des matériaux solides récupérés après les tests de stabilité. Cette composition peut être comparée à celle obtenue par voie directe à partir des analyses effectuées par thermogravimétrie et Fluorescence X sur les matériaux solides récupérés après ces tests (cf. § 2.III.A). Le Tableau 3-4 résume les pourcentages de relargage et les compositions calculées par voies directe et indirectes dans le cas des matériaux SM-HS-3 et SM-HS-5.

Matériau n°		SM-HS-3	SM-HS-5
%relargage	C ₁₆ TMA ⁺ (RMN ¹ H)	0	0
	Parsol HS (UV-Visible)	3	6
	SiO ₂ (Absorption Atomique)	2	1
Composition calculée par voie indirecte (% massique)	C ₁₆ TMA ⁺	41	34
	Parsol HS	34	25
	SiO ₂	24	41
Composition calculée par voie directe (% massique)	C ₁₆ TMA ⁺	44	36
	Parsol HS	33	23
	SiO ₂	23	41

Tableau 3-4 : Pourcentage de relargage déterminés lors des tests de stabilité et compositions des matériaux solides récupérés calculées par voie directe et indirecte

Le Tableau 3-4 montre que les compositions déterminées par voies directe et indirecte sont similaires, en tenant compte de l'incertitude sur la mesure qui a été estimée à 4-5 %. Ces résultats permettent de valider les techniques d'analyses utilisées, les calculs effectués et confirment que les matériaux sont stables en milieu hydrophile car les compositions des matériaux avant et après tests de stabilité sont similaires.

3-Conclusion

L'étude de l'influence de la composition du milieu réactionnel sur la composition du matériau a permis de montrer que le taux d'encapsulation maximal est atteint lorsque le rapport TA / PA est égal à 1 dans le milieu de synthèse. De plus, la stabilité de l'encapsulation de Parsol HS en milieu hydrophile est bonne lorsque le rapport TA / PA dans le matériau est supérieur ou égal à 1. Ces résultats indiquent que la composition idéale pour obtenir un matériau présentant simultanément un taux d'encapsulation élevé et une bonne stabilité de l'encapsulation est atteinte lorsque le rapport molaire TA / PA est égal à 1. En tenant compte de la quantité minimale de silice (25 % en masse) nécessaire pour assurer des propriétés sensorielles satisfaisantes (aspect, toucher), il est possible de calculer la composition optimale théorique pour garantir les meilleures propriétés possibles au matériau (taux d'encapsulation en Parsol HS maximum, bonne stabilité de l'encapsulation, aspect et toucher plaisants). Cette

composition est égale à 40 % de $C_{16}TMA^+$, 35 % de Parsol HS et 25 % de silice (pourcentages massiques) et correspond à celle du matériau SM-HS-3. Ces conclusions permettent également de démontrer qu'en utilisant ce protocole de synthèse, il n'est pas possible d'atteindre un taux d'encapsulation en filtre UV de 50 % tout en garantissant des propriétés sensorielles agréables.

Les matériaux SM-HS-3 et SM-HS-5 présentent des propriétés conformes au cahier des charges, avec en particulier une bonne stabilité de l'encapsulation et un aspect et toucher agréable. La caractérisation physico-chimique de ces deux échantillons a donc été effectuée dans le but d'approfondir l'étude du matériau. En effet, l'encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses doit avoir des conséquences sur la structure, la texture et la porosité du matériau.

B- Caractérisations physico-chimiques des silices mésoporeuses

Les matériaux SM-HS-3 et SM-HS-5, qui possèdent respectivement des taux d'encapsulation de 35 % et 27 % en masse en Parsol HS et des rapports molaires TA / PA proche de 1, ont été analysés par DRX, MEB, MET, adsorption d'azote et RMN du solide. Aucune différence significative n'a été constatée entre les propriétés de ces deux échantillons, c'est pourquoi seuls les résultats correspondants au matériau SM-HS-5 seront présentés dans ce chapitre.

De manière à étudier l'influence du principe actif sur les caractéristiques du matériau, un échantillon de référence nommé SMR (Silice Mésoporeuse de Référence) et contenant uniquement du $C_{16}TMA^+$, a été synthétisé dans les mêmes conditions que l'échantillon SM-HS-5, mais sans introduction de Parsol HS au sein du milieu réactionnel. Pour rappel, les deux matériaux ont été synthétisés selon le protocole Voegtlin⁹⁰ permettant la synthèse de SMO de type MCM-41.

1- Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible

Le Parsol HS pur et le matériau SM-HS-5 ont été analysés par spectroscopie UV-Visible. La Figure 3-6 représente les spectres d'absorption UV-Visible obtenus pour le filtre UV pur et pour le matériau SM-HS-5.

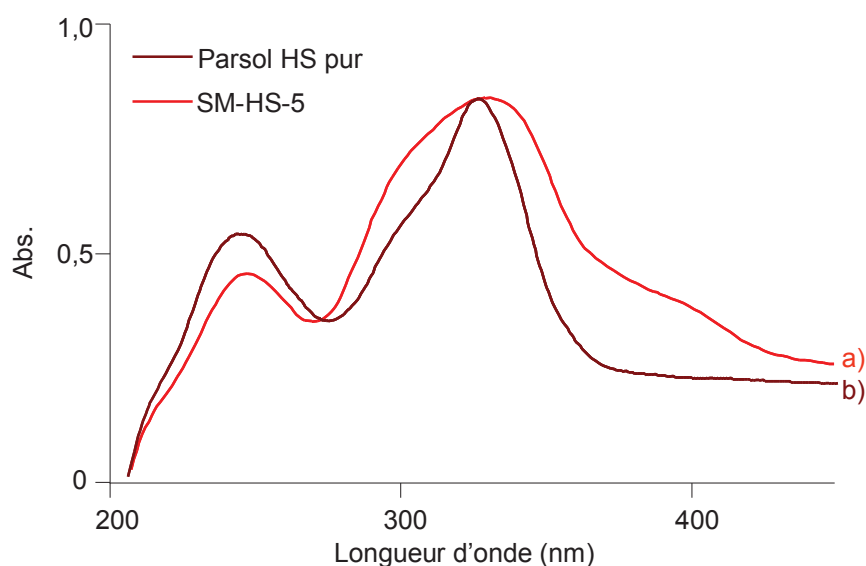


Figure 3-6 : Spectres UV-Visible du Parsol HS pur (a) et du matériau SM-HS-5 (b)

Les deux spectres ont des allures identiques, la seule différence significative se situant vers 400 nm, où le matériau SM-HS-5 semble présenter un pic large d'absorption contrairement au Parsol HS pur. Les maxima d'absorbance dans le domaine du rayonnement UV-B se situent à 328 nm pour le Parsol HS pur et à 325 nm pour le matériau SM-HS-5. Ces spectres montrent que le matériau SM-HS-5 absorbe le rayonnement UV de la même façon que le Parsol HS pur et donc que l'encapsulation préserve l'efficacité du filtre UV.

2- Structure : Diffraction de rayons X

L'ordre structural des matériaux SMR et SM-HS-5 bruts a été évalué par Diffraction de Rayons X (DRX). Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 3-7.

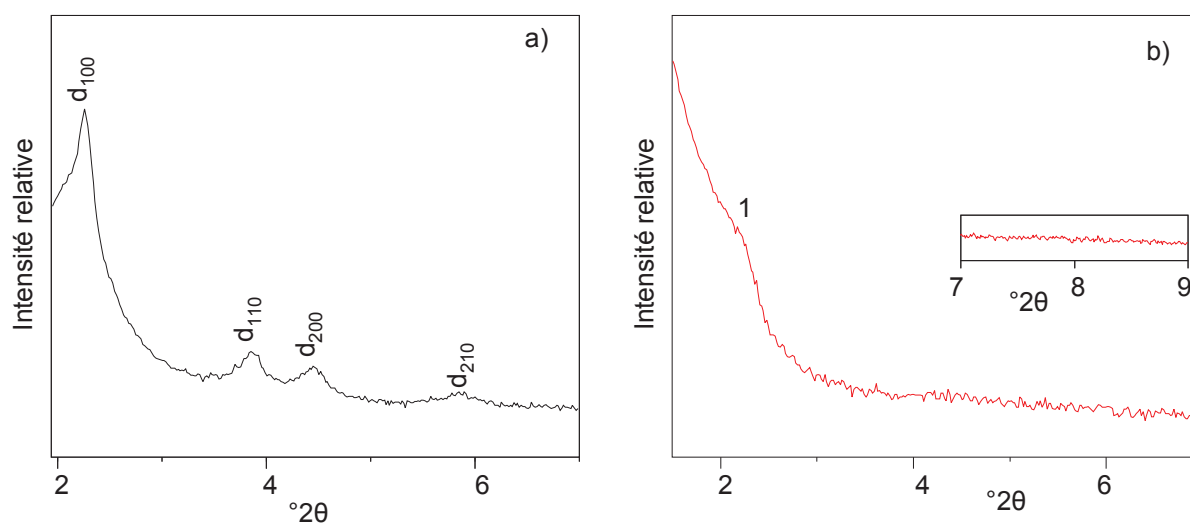


Figure 3-7 : Diffractogrammes des matériaux SMR (a) et SM-HS-5 (b) bruts de synthèse

Le diffractogramme de l'échantillon de référence fait apparaître quatre réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} , d_{200} et d_{210} (Figure 3-7a), caractéristiques d'une symétrie hexagonale, comme prévu pour une silice mésoporeuse organisée ayant une architecture de type MCM-41 ($a_{hex} = 4,5 \text{ nm}$).¹⁴

Le diffractogramme du matériau SM-HS-5 est significativement différent et permet de montrer que ce matériau ne possède pas une architecture de type MCM-41. En effet, seule une réflexion large et de faible intensité est observée à $2,4^\circ 2\theta$, ce qui correspond à une distance de $36,4 \text{ \AA}$ (Figure 3-7b). Cette réflexion indique néanmoins la présence d'une mésostructuration, qui semble être due à une organisation de la matière organique, étant donné que le diffractogramme du matériau calciné ne présente pas de réflexion. Cette matière organique mésostructurée pourrait être composée de tensioactif et de filtre UV qui s'associeraient pour former des agrégats structurés. En effet, l'association $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS a déjà été observée et peut conduire, dans certaines conditions, à la formation d'agrégats.^{15,16}

Dans le but de déterminer si ce type d'agrégats se forment au sein du matériau, une synthèse d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS a été réalisée à partir d'un mélange équimolaire de ces deux composés qui a été chauffé à 90°C pendant 24h. Les analyses effectuées par DRX sur le matériau obtenu montrent également un pic de diffraction à $2,4^\circ 2\theta$, ce qui est en accord avec l'hypothèse précédente.

La présence de molécules de principe actif semble donc perturber le système "espèces silicate / $C_{16}TMACl$ " dans le milieu de synthèse, et par conséquent la formation du réseau de silice. Il en résulte la formation d'un matériau ne présentant pas d'arrangement des pores. En outre, il est important de noter l'absence de réflexion aux environs de $8,6^\circ 2\theta$, caractéristique du Parsol HS cristallisé.¹⁷

3- Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux SMR et SM-HS-5 a été observée par Microscopie électronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET). La Figure 3-8 représente les clichés MEB obtenus pour les matériaux bruts et calcinés, la calcination permettant de libérer la porosité en éliminant toute trace de produit organique.

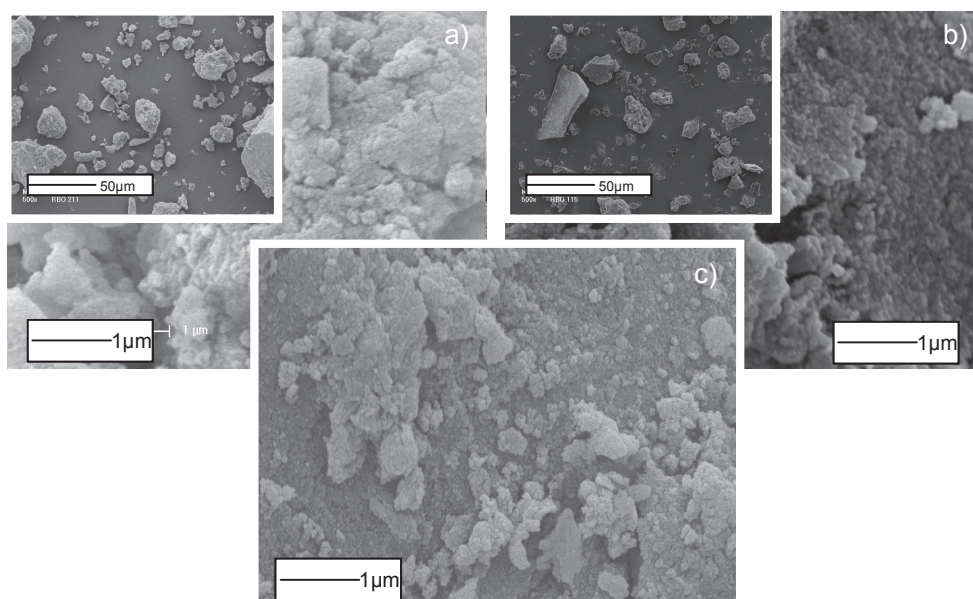


Figure 3-8 : Clichés MEB des matériaux SMR brut (a), SM-HS-5 brut (b) et SM-HS-5 calciné (c) (grossissements 500× et 16000×)

Les matériaux obtenus se présentent sous la forme d'agglomérats, de tailles comprises entre 5 et 50 μm pour le matériau SMR et entre 5 et 40 μm pour le matériau SM-HS-5, constitués de petites sphères mesurant quelques dizaines de nanomètres (Figure 3-8).

De plus, il est possible de constater que les clichés du matériau SM-HS-5 obtenus avant et après calcination sont semblables, ce qui montre que la matière organique présente dans le matériau brut de synthèse ne se situe pas entre les particules, et donc que le tensioactif et le Parsol HS ne sont pas localisés à la surface des particules de silices.

Avant les observations au MET, les matériaux ont été dispersés dans de l'eau distillée (pH = 5,5). Plusieurs gouttes de cette dispersion ont été déposées sur des grilles de cuivre recouvert d'un film polymère. La Figure 3-9 représente les clichés MET obtenus pour les matériaux bruts.

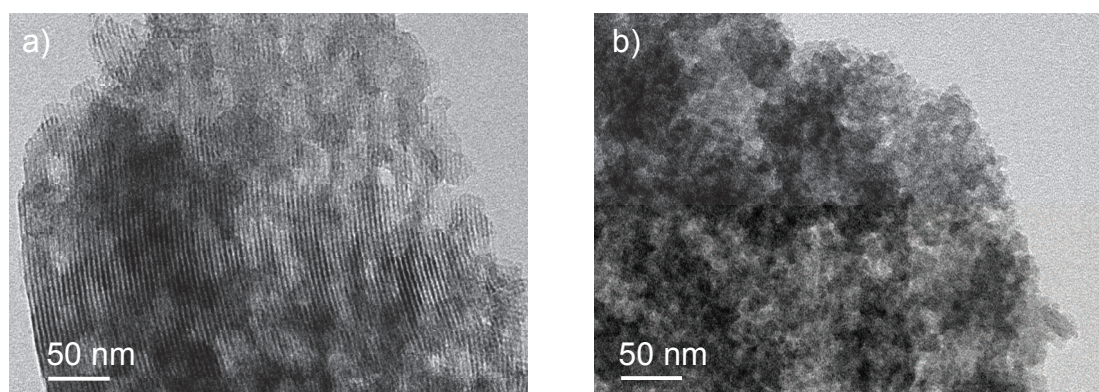


Figure 3-9 : Clichés MET des matériaux SMR (a) et SM-HS-5 (b) bruts (grossissement 66000×)

L'organisation mésoporeuse du matériau SMR est clairement visible, la porosité étant organisée sous forme de canaux caractéristiques des structures de type MCM-41. De plus, une morphologie granulaire constituée de particules quasi sphériques mesurant quelques dizaines de nanomètres de diamètre est observée.

Le matériau SM-HS-5 présente une morphologie granulaire constituée de particules quasi sphériques d'environ 10 nm de diamètre. La porosité de cet échantillon ne peut pas être clairement identifiée à partir de cette technique, étant donné qu'elle est désordonnée, comme indiqué par les résultats obtenus en DRX. En outre, les clichés MET du matériau calciné sont identiques, ce qui indique que la calcination n'a pas provoqué de dommages texturaux sur le matériau. Ces observations suggèrent que la porosité du matériau SM-HS-5 est délimitée par des particules de 10 nm de diamètre.

4- Tests de solubilité

Dans le but de confirmer que des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS se forment au sein du matériau, des tests de solubilité du Parsol HS et de ce type d'agrégats ont été réalisés dans différents solvants. Il a été constaté que :

- Le Parsol HS est soluble en phase aqueuse à $pH = 7$ mais insoluble dans l'eau distillée ($pH = 5,5$) et dans l'éthanol.
- Les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS sont solubles dans l'éthanol, mais insolubles dans l'eau quel que soit son pH .

Ces résultats sont concordants avec les tests de stabilité effectués sur les silices mésoporeuses contenant du Parsol HS. En effet, un relargage inférieur à 1 % en masse de Parsol HS encapsulé se produit après 24h en solution dans l'eau distillée à 45°C (matériau SM-HS-5), ce qui peut être dû au fait que ni le principe actif, ni les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS ne soient solubles dans ce milieu.

Un relargage plus élevé en Parsol HS (6 % en masse pour le même matériau) est observé lorsque ce même test est effectué en phase aqueuse à $pH = 7$, alors qu'aucun relargage de tensioactif n'a été détecté. Il est donc possible de supposer que ce relargage de filtre UV est dû à la solubilité du Parsol HS dans ce solvant et que seul le principe actif qui n'est pas en interaction avec la matrice minérale et le tensioactif est relargué. Par conséquent, la majeure partie du Parsol HS présent au sein du matériau n'est pas éliminé lors du test de stabilité en phase aqueuse à $pH = 7$, ce qui semble confirmer que de fortes interactions existent entre le principe actif résiduel, le tensioactif et / ou le réseau de silice.

Des tests de stabilité de l'encapsulation du matériau SM-HS-5 dans l'éthanol ont également été effectués et ont montré qu'environ 81% de Parsol HS et 85% de tensioactif (correspondant à un rapport TA / PA de 1,02) sont relargués après immersion en milieu éthanolique pendant 30 minutes ou 24 heures. Ces résultats ont été confirmés par analyse directe du solide obtenu après les tests de stabilité dans l'éthanol. En effet, les analyses élémentaires et thermogravimétriques de ce solide ont montré qu'il ne contient plus que 9% de Parsol HS et 9% de tensioactif (correspondant à un rapport TA / PA de 0,96). Etant donné que le Parsol HS pur n'est pas soluble dans l'éthanol, la perte d'approximativement la même quantité de principe actif et de tensioactif lors de ce test de stabilité est attribuée à la solubilisation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS. La présence de ce type d'agrégats au sein du matériau n'est pas surprenante, étant donné que la grande affinité entre ces deux espèces ioniques a déjà été décrite dans la littérature.^{15,16} En outre, le matériau obtenu après immersion dans l'éthanol a également été analysé par DRX. Le diffractogramme obtenu est semblable à celui du matériau calciné et ne présente pas de réflexion à $2,4^\circ 2\theta$. La réflexion observée sur le matériau brut peut donc bien être attribuée à la présence de ces agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS au sein du matériau. Il est également important de constater que le pourcentage de tensioactif et de Parsol HS restant dans le matériau est le même quel que soit le temps d'immersion dans l'éthanol (30 minutes ou 24h), ce qui indique que l'encapsulation de cette matière organique résiduelle est stable dans ce milieu.

En conclusion, il est possible de supposer que des **agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS, formés au cours de la synthèse, sont présents au sein du matériau obtenu**. Ces agrégats sont relargués dans l'éthanol lors des tests de stabilité, étant donné qu'ils sont solubles dans ce solvant.

5- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique permettant de caractériser la porosité du matériau étudié, et en particulier de déterminer sa surface spécifique, son volume poreux, ainsi que le diamètre des pores. Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon de référence SMR et du matériau SM-HS-5, calcinés et non calcinés, sont visibles sur la Figure 3-10.

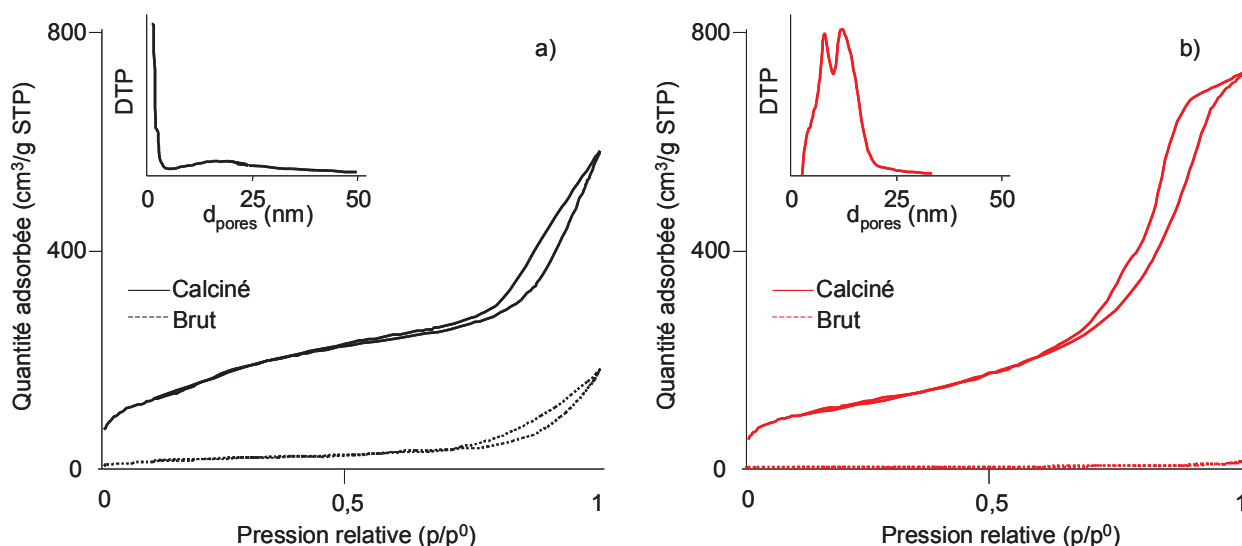


Figure 3-10 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K des matériaux SMR (a) et SM-HS-5 (b)

L'isotherme de l'échantillon de référence calciné (Figure 3-10a) est une combinaison entre le type II et IV selon la classification de l'IUPAC.¹⁸ En effet, le type IV se caractérise par une légère inflexion, à une pression partielle relativement faible (dans ce cas, $p/p^0=0,2$), indiquant l'existence de micropores secondaires internes. Cette observation est confirmée par la distribution de la taille des pores (DTP représentée dans l'insert de la Figure 3-10a), mais le diamètre de ces pores ne peut être déterminé car leurs dimensions sont inférieures à la limite de détection de l'appareil ($d = 1,7$ nm). L'augmentation du volume adsorbé dans la région des hautes pressions relatives est caractéristique des isothermes du type II et indique la présence de larges mésopores, qui sont probablement dus à la présence de porosité texturale ayant pour origine l'espace existant entre les particules. Ainsi, en plus de la porosité interne, une porosité texturale semble exister dans le matériau de référence, ce qui est confirmé par l'isotherme du matériau non calciné, présentant également cette augmentation de volume adsorbé aux pressions partielles élevées. La DTP confirme la présence de larges mésopores, avec une répartition de taille des pores relativement large, centrée sur environ 18 nm.

L'isotherme du matériau SM-HS-5, contenant du Parsol HS encapsulé (Figure 3-10b), est de type IV. L'augmentation du volume adsorbé est observée à forte pression partielle ($p/p^0=0,75$), ce qui indique la présence de larges mésopores. Par rapport à l'échantillon de référence, les différences observées suggèrent l'absence de microporosité secondaire et la présence d'une mésoporosité importante lorsque le Parsol HS est présent dans le milieu de synthèse. L'isotherme du matériau SM-HS-5 non calciné (Figure 3-10b) est plate, ce qui indique l'absence de porosité texturale et confirme que le saut à pression relative élevée

observé sur l'isotherme correspondant à l'échantillon calciné est dû à une mésoporosité interne, initialement obstruée par la matière organique. Cette constatation prouve que toute la matière organique est occluse au sein des pores du matériau et qu'elle occupe toute la porosité. La DTP du matériau SM-HS-5 (insert de la Figure 3-10b) confirme l'absence de microporosité secondaire et montre une large distribution de la taille des mésopores, s'étalant de 2 nm à 25 nm, avec deux maxima centrés sur 8 et 12 nm. Ces résultats indiquent que le matériau SM-HS-5 présente une **mésoporosité bimodale**. En outre, le matériau de référence SMR possède une surface BET supérieure ($525 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $410 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le matériau SM-HS-5), mais un volume des pores plus petit ($0,8 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ contre $1,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

Ces différences texturales et structurales entre le matériau de référence et le matériau SM-HS-5, dues à la présence de Parsol HS dans le milieu de synthèse, suggèrent que le principe actif interagit avec les molécules de tensioactif et les espèces silicates. Il est également important de souligner que ces résultats indiquent que **le tensioactif et le Parsol HS sont principalement encapsulés au sein des pores du matériau**.

En outre, la Figure 3-11 représente les isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon SM-HS-5 ayant été immergé dans l'éthanol pendant 30 minutes.

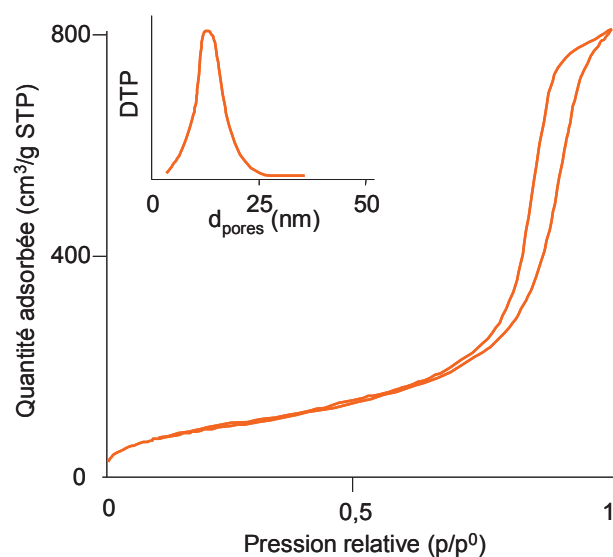


Figure 3-11 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K du matériau SM-HS-5 après immersion dans l'éthanol pendant 30 minutes

Ces isothermes sont similaires à celles obtenues pour le matériau SM-HS-5 calciné. Le lavage à l'éthanol semble donc libérer une partie de la porosité interne, de la même façon que la calcination. Ces informations semblent confirmer que des agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Parsol HS sont présents au sein des pores du matériau. En effet, ce type d'agrégats étant

soluble dans l'éthanol, ils sont relargués lors de la mise en contact du matériau avec ce solvant et libèrent la porosité.

Une analyse plus détaillée de ces isothermes montrent que le matériau obtenu après immersion dans l'éthanol a une surface spécifique plus faible ($330 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) que celle du matériau calciné ($410 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). De plus, la DTP (insert de la Figure 3-11) montre qu'une seule population de pores, ayant un diamètre moyen de 12 nm, semble être présente après lavage à l'éthanol. Ce résultat diffère de celui obtenu pour le matériau SM-HS-5 calciné, qui présente deux populations de pores, de diamètres moyens égaux à 8 et 12 nm. Cette différence peut être expliquée par le fait que **le lavage à l'éthanol libère uniquement les grands mésopores, les petits restant bouchés par de la matière organique ne formant pas d'agrégats soluble dans l'éthanol**. Ces résultats sont en accord avec les analyses chimiques effectuées sur le matériau récupéré après lavage à l'éthanol, qui montrent qu'il reste 9 % de Parsol HS et 9 % de tensioactif dans le matériau, cette matière organique correspondant à celle encapsulée dans les plus petits mésopores. La présence de cette matière organique résiduelle au sein des petits mésopores explique le fait que la surface spécifique du matériau obtenu après immersion dans l'éthanol est plus faible que celle obtenue pour le matériau calciné. De plus, ces espèces organiques (Parsol HS et tensioactif), qui ne sont pas relarguées dans l'éthanol, subissent probablement de fortes interactions avec le réseau de silice.

Les résultats obtenus à partir des analyses DRX, MEB, MET et adsorption d'azote sur ces différents matériaux ont montré que l'encapsulation *in-situ* de Parsol HS a un effet sur la formation et l'organisation du réseau de silice, ce qui est probablement dû aux interactions entre le principe actif, les espèces silicate et les molécules de tensioactif dans le milieu de synthèse. Le matériau encapsulant du Parsol HS présente une **mésoporosité bimodale désordonnée** contenant les espèces organiques, qui se présentent principalement sous la forme **d'agrégats du type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Parsol HS** organisés sous forme de couches. En effet, les analyses effectuées par DRX sur le matériau SM-HS-5 brut montrent un pic large à $2,4^\circ 2\theta$, de la même façon que celles réalisées sur le produit obtenu lors du mélange équimolaire $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ - Parsol HS. De plus, la formation d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Parsol HS a déjà été observée,^{15,16} ce qui permet d'appuyer cette hypothèse. Les tests de stabilité effectués en phase aqueuse à $\text{pH} = 7$ ont montré que les molécules de Parsol HS interagissent fortement avec les molécules de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et / ou la matrice de silice. En outre, les tests de stabilité effectués dans l'éthanol suggèrent que les pores les plus grands, de 12 nm de diamètre, sont

occupés par les agrégats du type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS, qui sont solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits, de 8 nm de diamètre, sont obstrués par des molécules de $C_{16}TMA^+$ et de Parsol HS. Ces résultats suggèrent l'existence d'interactions différentes entre les composants du matériau, suivant leur localisation. En effet, la stabilité est fortement corrélée à la localisation des molécules de principe actif et aux interactions qu'elles subissent. Dans le but d'avoir une idée plus précise sur les interactions entre la matrice hôte et les molécules encapsulées, ainsi que sur les conséquences de l'encapsulation sur chaque composant du matériau (Parsol HS, tensioactif et silice), une étude par RMN du solide a été effectuée. En effet, les molécules de Parsol HS présentent plusieurs groupes fonctionnels susceptibles d'interagir avec les groupements silanol de la matrice hôte et / ou avec les molécules de tensioactif, qui possèdent une tête polaire cationique (triméthylammonium) et une chaîne alkyle non polaire constituées de seize atomes de carbone. Lors de la synthèse, effectuée à pH = 8,5, l'acide sulfonique du Parsol HS est déprotoné (pK_A acide sulfureux $H_2SO_3 = 1,8$) tandis que l'amine est protonée, ce qui est favorable à la formation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS. En outre, l'amine protonée est un donneur potentiel d'hydrogène pouvant interagir avec la matrice de silice, qui est chargée négativement. Par ailleurs, la RMN du solide peut également fournir des informations intéressantes sur la proximité spatiale entre chaque composant du matériau.

C- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse

1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si

Les matériaux SMR et SM-HS-5 ont été analysés par RMN ^{29}Si , en découplant les protons (MAS-Dec, cf. § 2.III.G) dans le but de déterminer le degré de condensation du réseau de silice et en particulier la proportion d'espèces de type Q_n , avec $2 \leq n \leq 4$ (cf. § 1.I.C). Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 3-12.

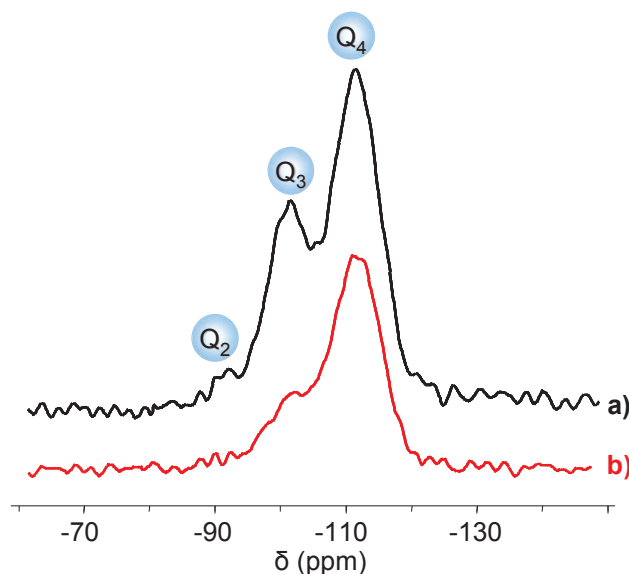


Figure 3-12 : Spectres RMN ^{29}Si MAS-Dec des matériaux SMR (a) et SM-HS-5 (b)

Trois résonances à environ -110 ppm, -101 ppm et -91 ppm, correspondant respectivement aux unités Q_4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q_3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) et Q_2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), sont détectées pour les deux échantillons. La déconvolution de chaque spectre, réalisée en utilisant le logiciel DMfit,¹⁹ permet de déterminer l'aire de chaque signal, et donc la proportion de chaque type d'espèce Q_n ($2 \leq n \leq 4$) dans les deux matériaux. Une importante baisse des espèces Q_3 (22 % contre 30 %) et Q_2 (1 % contre 5 %) est observée lorsque le Parsol HS est présent au sein du matériau. La proportion d'espèces Q_4 est donc plus importante pour le matériau contenant du Parsol HS (77 %) que pour l'échantillon de référence (65 %).

La présence de principe actif semble réduire la proportion des espèces Q_2 et Q_3 et donc la quantité de défauts de la matrice. Par conséquent, ces résultats confirment que l'encapsulation de Parsol HS a une influence sur le réseau de silice, comme déjà montré par la DRX et l'adsorption d'azote. En effet, la majeure partie des molécules de tensioactif qui

forment les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS n'interagit probablement pas avec les espèces silicates pendant la formation du matériau. Ce phénomène pourrait expliquer la meilleure condensation du réseau de silice dans le matériau contenant du Parsol HS, par rapport au matériau de référence.

2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C

Les matériaux SMR et SM-HS-5 ont également été analysés par RMN du ^{13}C en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée 1H - ^{13}C CPMAS (cf. § 2.III.G), dans le but de confirmer l'intégrité des espèces organiques telles que le Parsol HS ou le $C_{16}TMA^+$, mais également pour étudier la mobilité des molécules au sein du matériau.²⁰ La Figure 3-13 montre les spectres RMN 1H - ^{13}C CPMAS de ces deux matériaux. Pour plus de clarté, un numéro a été attribué à chaque atome de carbone des composants organiques correspondants ($C_{16}TMA^+$ et Parsol HS).

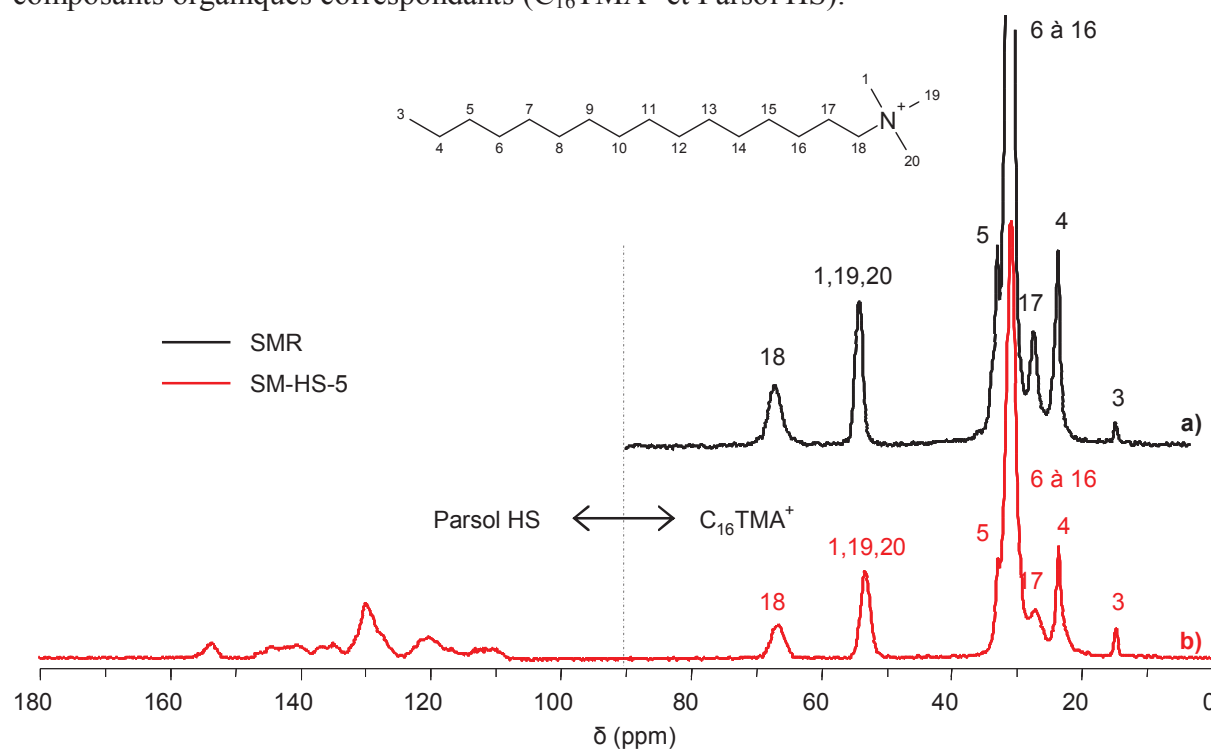


Figure 3-13 : Spectres RMN 1H - ^{13}C CPMAS des matériaux SMR (a) et SM-HS-5 (b)

L'attribution des résonances aux différents carbones a été réalisée grâce à l'estimation des déplacements chimiques effectués à partir du logiciel ACDLab.

Les résonances caractéristiques et bien résolues des molécules de $C_{16}TMA^+$ sont visibles dans une gamme de déplacements chimiques compris entre 0 et 70 ppm sur le spectre RMN 1H - ^{13}C du matériau SMR (Figure 3-13a). Les atomes de carbone de la chaîne alkyle du

tensioactif sont détectés entre 20 et 40 ppm, alors que ceux de la tête polaire triméthylammonium sont observés à 55 ppm (CH_3) et 67 ppm (N-CH_2).

Comme attendu, le spectre RMN $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ du matériau SM-HS-5 (Figure 3-13b) présente également les résonances associées au $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ entre 0 et 70 ppm. Cependant, quelques différences par rapport au spectre du matériau SMR sont constatées. En effet, les résonances correspondant à la chaîne alkyle et à la tête polaire du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ sont sensiblement élargies et la résonance correspondant au groupement N-CH_2 (C18) est déblindée de 2 ppm, indiquant respectivement une diminution de la mobilité du tensioactif et une modification de l'environnement du carbone C18 lorsque le Parsol HS est encapsulé.

Les résonances présentes dans la gamme de déplacements chimiques comprise entre 100 et 160 ppm sont caractéristiques des atomes de carbone aromatiques appartenant aux molécules de Parsol HS. Dans le but d'effectuer une attribution plus précise des résonances correspondant aux atomes de carbone du Parsol HS et aussi d'évaluer l'effet de l'encapsulation sur les molécules de principe actif, les spectres RMN $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ CPMAS, avec et sans déphasage dipolaire, du Parsol HS pur ont également été enregistrés et comparés à un agrandissement de la région de 100 à 160 ppm des spectres du matériau SM-HS-5 (Figure 3-14).

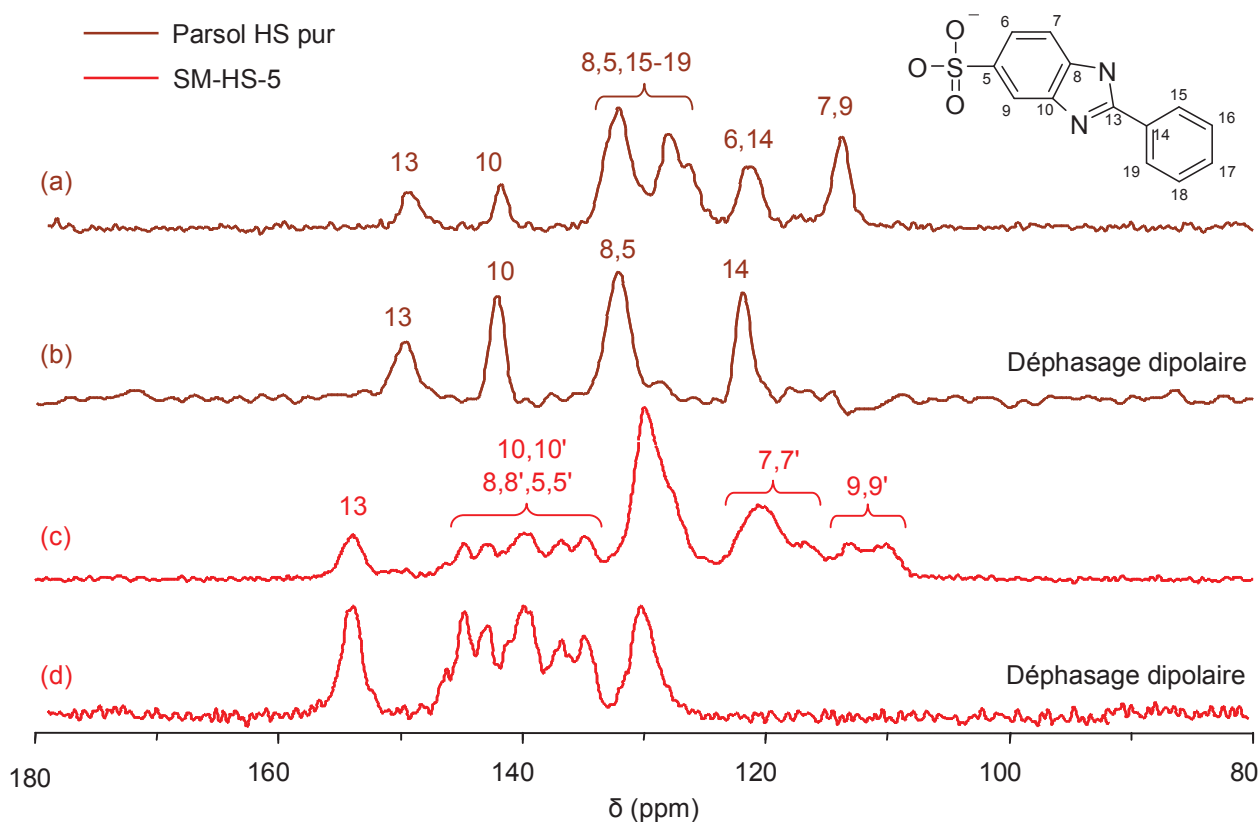


Figure 3-14 : Spectres RMN $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ CPMAS du Parsol HS pur (a) et du matériau SM-HS-5 (c).

Spectres RMN $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ avec déphasage dipolaire du Parsol HS pur (b) et de SM-HS-5 (d)

La comparaison des spectres a et c de la Figure 3-14 montre que les résonances correspondant au Parsol HS diffèrent significativement selon que la molécule est pure ou présente au sein de la silice mésoporeuse, ce qui indique que l'encapsulation a un effet sur la structure du Parsol HS. En effet, certaines résonances présentes dans les gammes de déplacement chimique s'étalant de 135 à 145 ppm et de 110 à 125 ppm sont dédoublées sur le spectre du matériau SM-HS-5 par rapport au spectre du Parsol HS pur.

A ce stade, il est utile d'affecter les résonances ^{13}C du Parsol HS selon la numérotation des atomes de carbone de la molécule de filtre UV donnée en insert dans la Figure 3-14. Les déplacements chimiques des résonances à 149,9 et 142,3 ppm (Figure 3-14a) correspondent aux C13 et C10, respectivement. Afin de pouvoir distinguer les carbones quaternaires (C13, C10, C8, C5 et C14) des carbones de type CH (C6, C7, C9, C15-19), des analyses RMN ^1H - ^{13}C CPMAS avec déphasage dipolaire ont été réalisées. En effet, en insérant un petit délai sans découplage proton entre la séquence de polarisation croisée et l'enregistrement du signal, il est possible de supprimer les résonances correspondant aux atomes de type CH. Le spectre correspondant pour le Parsol HS pur, représenté sur la Figure 3-14b, confirme l'attribution suggérée pour le C13 et le C10 et indique que la résonance à 132,3 ppm correspond aux atomes C8 et C5 qui ne sont pas résolus, alors que la résonance détectée à 122,2 ppm correspond à l'atome de carbone C14. Par conséquent, la résonance à 114,2 ppm détectée sur le spectre RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Parsol HS pur doit correspondre à des carbones de type CH, qui sont les C7 et C9. Comme la résonance détectée à 122,2 ppm sur le spectre RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Parsol HS pur (Figure 3-14a) est plus intense que celles à 149,9 et 142,3 ppm, elle pourrait représenter les deux carbones C6 et C14. Enfin, les carbones C15 à C19, appartenant au groupe phényle, sont détectés à 132,3 et 128,4 ppm. Une fois que les résonances du Parsol HS pur ont plus ou moins été attribuées, il est intéressant de comparer ces résultats avec le spectre du matériau SM-HS-5.

La résonance observée à 150 ppm sur le spectre du Parsol HS pur et attribuée au C13 est nettement décalée sur le spectre du matériau SM-HS-5 (Figure 3-14c). Un tel déplacement, d'environ 4 ppm, indique une variation significative de l'environnement de ce carbone, ce qui suggère la présence de liaisons hydrogène entre le groupe NH du Parsol HS encapsulé et soit le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$, soit la matrice de silice.

En outre, lorsque le Parsol HS est encapsulé, le nombre et la position des résonances C10, C8, C7 et C9 observées sur le spectre du Parsol HS pur sont dédoublées sur le spectre du matériau SM-HS-5, indiquant la coexistence de deux formes de Parsol HS au sein de ce matériau, dépendant de la position du proton sur l'un ou l'autre des atomes d'azote de la

molécule de Parsol HS. En effet, le déphasage dipolaire (Figure 3-14d) confirme que les cinq résonances, d'intensités relatives 1/1/2/1/1 et observées entre 132 et 146 ppm, correspondent à des carbones quaternaires. Ce groupe de résonances est attribué, en fonction de leurs déplacements chimiques, aux C10, C5 et C8 de ces deux formes (sans qu'il soit possible de faire une attribution plus précise), tandis que les résonances entre 108 ppm et 120 ppm sont attribuées aux carbones C9 et C7 dans les deux environnements. Cette hypothèse est en accord avec le nombre de résonances observées et est, en outre, conforme à l'attribution effectuée sur le Parsol HS pur.

La coexistence des deux formes de Parsol HS pourrait être liée au fait que ce principe actif est encapsulé dans deux types de mésopores au sein du matériau. Ces pores, de diamètre égaux à 12 nm et 8 nm, sont respectivement occupés par des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Parsol HS soluble dans l'éthanol et avec des molécules de tensioactif et de filtre UV ne formant pas d'agrégats solubles dans l'éthanol. Ainsi, le Parsol HS doit subir des interactions différentes selon sa localisation au sein du matériau. Afin de prouver que les deux formes de Parsol HS sont liées à leur localisation dans les petits ou grands mésopores, un spectre RMN ¹H-¹³C CPMAS du matériau récupéré après immersion dans l'éthanol a été réalisé. Malheureusement, comme le pourcentage de Parsol HS encapsulé dans ce matériau est trop faible (9%), le rapport signal / bruit du spectre n'est pas assez bon pour tirer une conclusion fiable.

3- Localisation spatiale des constituants : RMN 2D - Corrélations Homo- et Hétéro- nucléaires

La corrélation hétéronucléaire (HETCOR) permet d'obtenir des informations sur la proximité spatiale entre deux noyaux de natures différentes.²¹ Afin de se concentrer sur les interactions possibles entre les différents constituants du matériau SM-HS-5, à savoir la silice, le C₁₆TMA⁺ et le Parsol HS, des expériences RMN 2D hétéronucléaire (HETCOR) ¹H-¹³C et ¹H-²⁹Si ont été effectuées pour étudier la proximité spatiale entre les trois composants du système.

✓ HETCOR ¹H-¹³C

Le spectre RMN HETCOR ¹H-¹³C est exposé sur la Figure 3-15, ainsi que les projections des spectres ¹H et ¹³C.

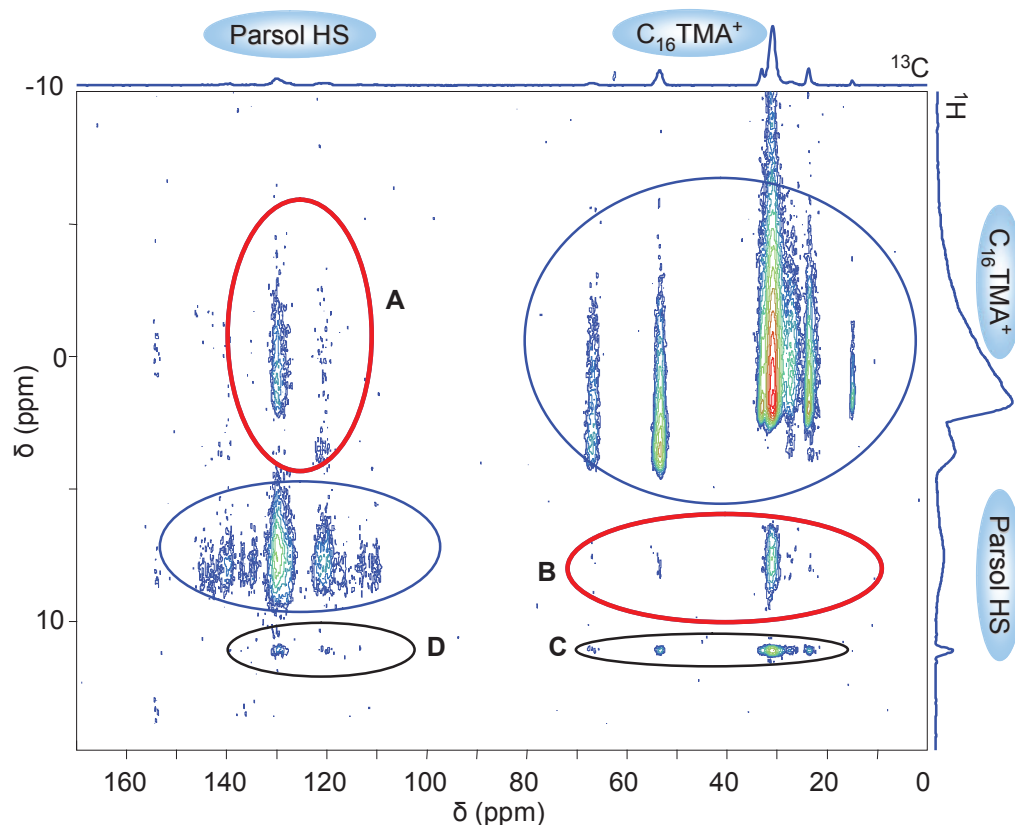


Figure 3-15 : Spectre RMN ^1H - ^{13}C HETCOR du matériau SM-HS-5

Comme attendu, les résonances caractéristiques ^1H et ^{13}C du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et du Parsol HS sont présentes, ainsi que les corrélations intramoléculaires ^1H - ^{13}C , entourées en bleu sur le spectre (Figure 3-15).

Il est plus intéressant d'observer que des corrélations intermoléculaires ^1H - ^{13}C sont également présentes. Elles sont entourées en rouge sur le spectre et indiquent une proximité spatiale entre les protons de la chaîne alkyle du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et les carbones du groupement phényl du Parsol HS (zone A, Figure 3-15) ou entre les protons appartenant au Parsol HS et les carbones de la tête polaire et de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif (zone B, Figure 3-15). La présence de ces corrélations intermoléculaires prouve que ces deux molécules sont spatialement proches, ce qui est en accord avec l'existence d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Parsol HS. Plus précisément, il est intéressant de noter l'absence de toute corrélation entre le Parsol HS et le groupement méthyl terminal de la chaîne alkyle de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$, tandis que les carbones aromatiques du Parsol HS sont corrélés avec les groupements méthyl de la tête polaire et avec quelques CH_2 de la chaîne carbonée du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$. Vraisemblablement, le Parsol HS se trouve près de la tête polaire du tensioactif au sein de la silice mésoporeuse, ce qui est également cohérent avec le fait que le Parsol HS est une molécule hydrophile.

En outre, une résonance fine, observée à 13 ppm dans la dimension ^1H , pourrait correspondre aux groupes NH du Parsol HS, étant donné que cette résonance est également détectée sur les spectres RMN ^1H MAS du Parsol HS pur mais pas sur le matériau de référence SMR (spectres non représentés). Cette résonance est corrélée à la fois avec la tête polaire et les groupements CH_2 du tensioactif mais pas avec leur groupement terminal CH_3 (zone C, Figure 3-15) et est également corrélée avec les résonances correspondant aux cycles aromatiques du Parsol HS (zone D, Figure 3-15). Cette proximité spatiale suggère une interaction entre le tensioactif et le Parsol HS à travers les groupements amines, qui expliquerait l'origine de la formation d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Parsol HS au sein du matériau. Dans ce cas, le modèle schématique proposé dans la littérature,¹⁵ représentant des doubles couches où le Parsol HS serait en interaction avec le groupement méthyl terminal de la partie hydrophobe du tensioactif à travers son groupement phényle, ne correspond pas à ce qui est observé dans le cas de ce matériau.

✓ HETCOR ^1H - ^{29}Si

Le spectre RMN HETCOR ^1H - ^{29}Si est exposé sur la Figure 3-16, ainsi que les projections des spectres ^1H et ^{29}Si .

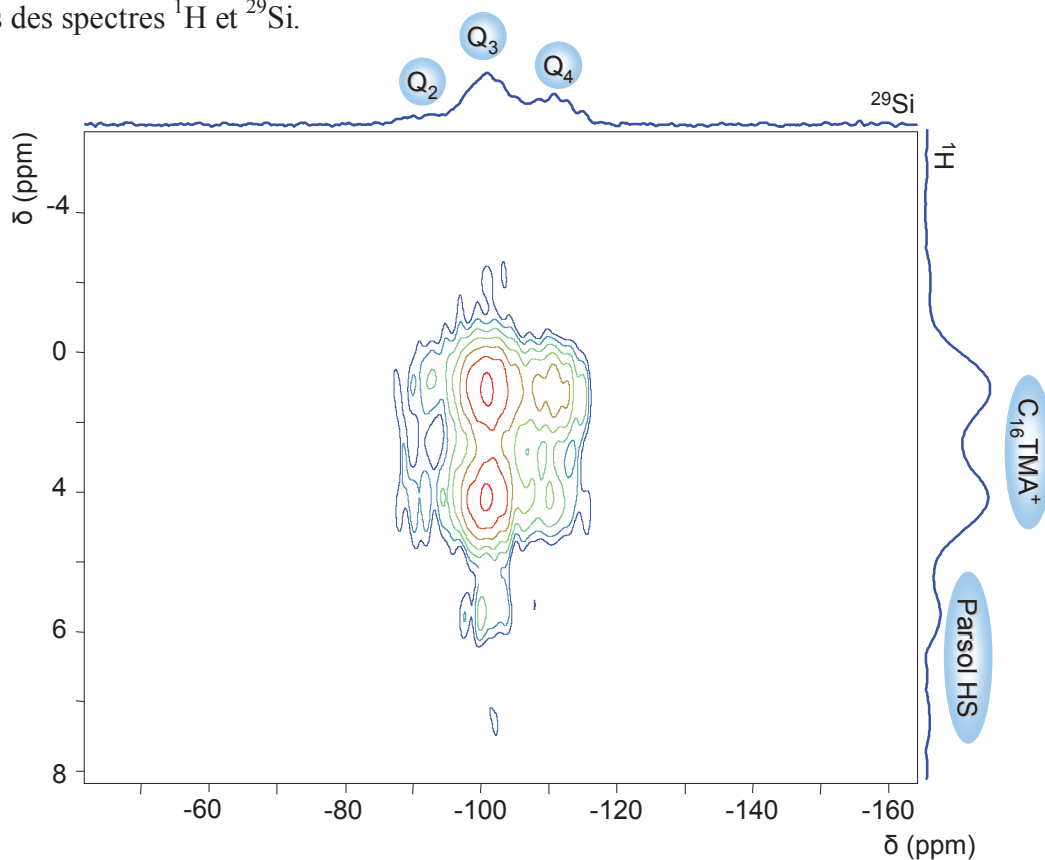


Figure 3-16 : Spectre RMN ^1H - ^{29}Si HETCOR du matériau SM-HS-5

Comme attendu, les résonances ^{29}Si caractéristiques des espèces Q_4 , Q_3 et Q_2 de la silice sont présentes. Les intensités des résonances ^{29}Si sont différentes de celles de la Figure 3-12 car l'expérience HETCOR n'est pas quantitative contrairement à l'expérience MAS-Dec. Les résonances ^1H caractéristiques du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et du Parsol HS sont également présentes. En outre, les résonances ^1H caractéristiques des groupements Q_2 et Q_3 de la silice, qui devraient être présentes entre 1,5 ppm et 3,5 ppm, sont masquées par les résonances ^1H du tensioactif qui sont plus intenses.^{22,23}

Ce spectre montre de nettes corrélations entre les protons des molécules de tensioactifs à 1,2 et 3,9 ppm et les signaux ^{29}Si correspondants aux unités Q_2 , Q_3 et Q_4 de la matrice silicique. De plus, une corrélation unique est également détectée entre les protons aromatiques des molécules de Parsol HS, à 5,9 ppm et les espèces Q_3 de la matrice. Par conséquent, comme déjà supposé lors de l'étude 1D ^{29}Si NMR, les molécules actives de Parsol HS sont également en interaction avec les groupements silanol de la matrice de silice, ce qui contribue à expliquer la bonne stabilité de l'encapsulation de ce principe actif.

D- Conclusion sur l'encapsulation de Parsol HS

L'encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses selon la voie *in-situ* a permis d'obtenir des matériaux contenant jusqu'à 35 % de filtre UV encapsulé. Ces matériaux se présentent sous la forme de **poudres blanches** et sont **agréables au toucher**. Les caractérisations effectuées ont permis de conclure que le Parsol HS et le tensioactif sont **encapsulés au sein des mésopores de la matrice hôte de silice**. En outre, la présence de Parsol HS dans le milieu de synthèse a un effet sur la structure et la texture du matériau, probablement due aux interactions entre les molécules de Parsol HS, les espèces silicate et les molécules de tensioactif. En effet, l'organisation poreuse, l'ordre structural et la morphologie des particules diffèrent significativement par rapport au matériau de référence, synthétisé sans principe actif. Malgré l'utilisation d'un protocole permettant d'obtenir des matériaux de type MCM-41, les matériaux contenant du Parsol HS encapsulé présentent une **mésoporosité bimodale désordonnée**, dans laquelle les molécules de principe actif et de tensioactif subissent des interactions différentes selon leur localisation. En effet, les pores les plus volumineux sont remplis **d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Parsol HS** solubles dans l'éthanol et constitués d'un empilement d'au moins trois couches. Les pores les plus petits contiennent du Parsol HS et du tensioactif présentant un empilement moins important que dans le cas précédent ce qui diminue leur solubilité dans l'éthanol, probablement à cause des interactions

entre le tensioactif et la silice. La spectroscopie RMN de ces matériaux solides a permis de montrer que les molécules de principe actif interagissent à la fois avec la matrice de silice hôte, à travers les groupements silanol, ainsi qu'avec les molécules de tensioactif, de préférence par l'intermédiaire de leur tête polaire. L'ensemble des caractérisations effectuées a permis de suggérer un schéma possible de l'interface organique / inorganique, représenté sur la Figure 3-17.

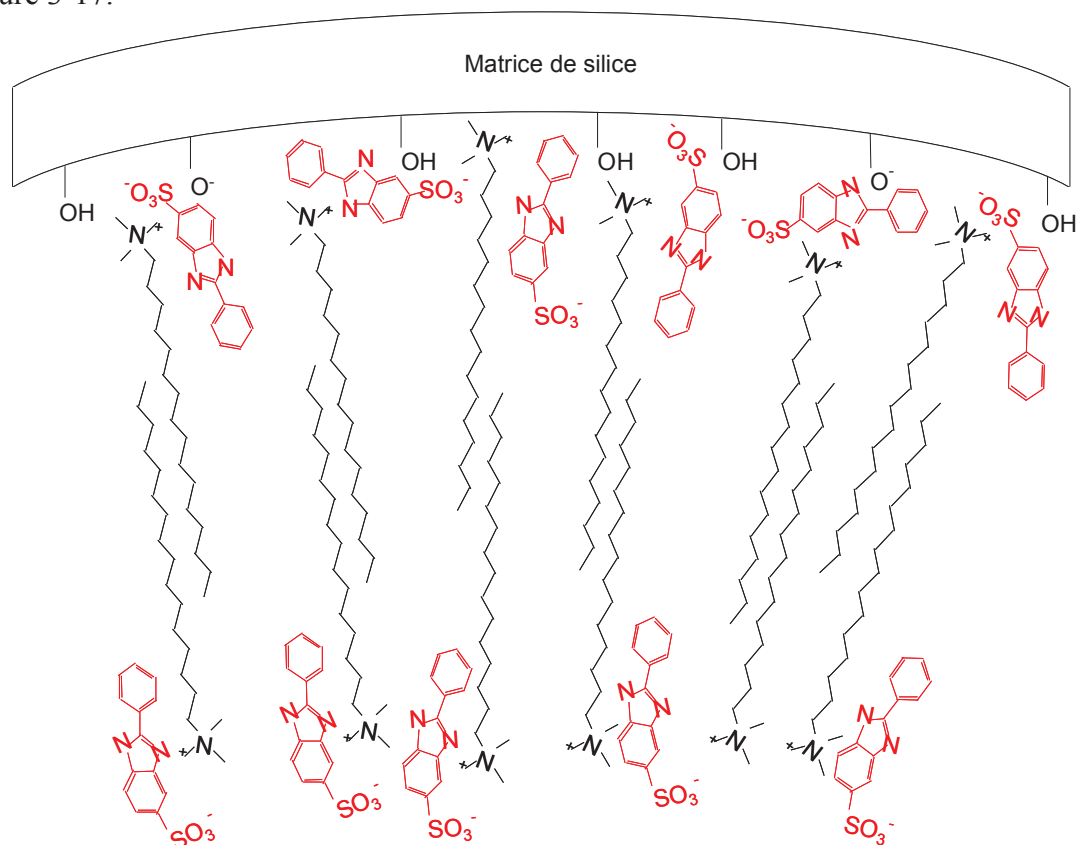


Figure 3-17 : Représentation schématique d'une moitié de la double bicouche contenue dans les pores de la silice mésoporeuse. Interface entre le Parsol HS, le $C_{16}TMA^+$ et la matrice de silice

Ces interactions fortes et multiples entre le Parsol HS, le tensioactif et la silice peuvent être à l'origine de la **bonne stabilité de l'encapsulation de Parsol HS en milieu hydrophile**. En effet, un très faible relargage en Parsol HS et en tensioactif est constaté lors de l'immersion de ces matériaux en milieu aqueux.

En outre, la synthèse SM-HS-5 permettant d'obtenir un taux d'encapsulation de 35 % a été reproduite à plus grande échelle dans le but d'avoir suffisamment de produit pour effectuer des essais de formulation cosmétique. Il a été montré que le changement d'échelle n'engendre pas de différences significatives sur les propriétés des matériaux. Les premiers résultats de formulation obtenus montrent des propriétés cosmétiques prometteuses, avec en particulier un facteur de protection solaire élevé.

II- Encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses

Le Parsol MCX, classé comme filtre UV-B car il absorbe plus efficacement les longueurs d'ondes les plus néfastes du rayonnement UV (290 nm - 320 nm),^{24,25} est un des filtres UV les plus utilisés dans l'industrie cosmétique pour lutter contre les effets nocifs du soleil.^{1,4} Cependant, la tendance actuelle est à la protection des principes actifs présents au sein des formulations cosmétiques pour éviter tout contact avec la peau du consommateur. Plusieurs systèmes permettant d'encapsuler ce type de filtre UV ont donc été commercialisés. Il existe par exemple les Eusolex[®] UV-Pearls[™] de la société Merck, qui sont des microsphères de silice contenant environ 35 % en masse de Parsol MCX ou les Sun Caps 664[®] de Bomann qui sont constitués de 21 % masse de filtre UV encapsulé au sein de différents polymères. Cependant, l'ensemble des systèmes commerciaux présente un inconvénient majeur : le filtre UV encapsulé au sein de ces matériaux est relargué en solution lors de la dispersion de ces systèmes en milieu solvant et donc lors de la formulation des produits cosmétiques. Dans ce cas, l'encapsulation n'empêche pas le relargage des molécules actives, ce qui provoque un potentiel contact avec la peau du consommateur lors de l'application de ces produits cosmétiques.

L'encapsulation *in-situ* de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses, qui représente un concept original, pourrait permettre d'améliorer la stabilité de l'encapsulation de filtre UV en milieu solvant. En effet, si les molécules actives sont encapsulées au sein des pores de silice et si elles subissent des interactions suffisamment fortes avec les constituants du système (silice, tensioactif), comme dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS, le relargage de filtre UV devrait être faible, voir nul.

Pour rappel, la formule chimique semi-développée, la masse molaire, l'aspect, le coefficient de partage eau / octanol ($K_{o/w}$)⁷ indiquant le caractère lipophile de la molécule et la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale en milieu solvant de ce filtre UV sont consignés sur la Figure 3-18.

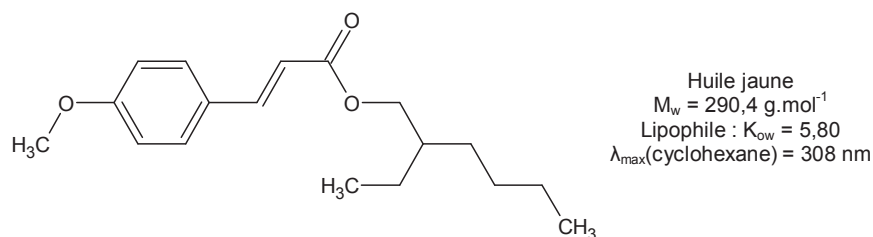


Figure 3-18 : Formule chimique, aspect, masse molaire, $K_{o/w}$ et λ_{max} du Parsol MCX

A- Optimisation de la composition du matériau

1- Composition du matériau en fonction du milieu réactionnel

Contrairement aux matériaux contenant du Parsol HS, qui ont été synthétisés suivant le protocole Voegtlin, le Parsol MCX a été encapsulé au sein de silices mésoporeuses à partir du protocole proposé par Burkett²⁶ (cf. § 2.II.B). En effet, des études préliminaires (stages postdoctoral¹¹ ou de Master 2¹²) ont permis de démontrer que l'utilisation de TEOS en tant que source de silice est plus propice à l'encapsulation de principes actifs lipophiles. Plus particulièrement, le fait que le Parsol MCX soit insoluble dans le silicate de sodium mais soluble dans le TEOS, ou dans l'éthanol généré par l'hydrolyse de celui-ci, permet d'obtenir un milieu réactionnel plus homogène en utilisant le protocole Burkett. Ces études ont également prouvé la faisabilité de l'encapsulation de Parsol MCX au sein de silice mésoporeuse grâce à la synthèse de plusieurs matériaux mésoporeux présentant des taux d'encapsulation en filtre UV compris entre 5 % et 50 % en masse. Ces synthèses ont également montré qu'un pourcentage de silice inférieur à 20 % en masse impliquait l'obtention de matériau ayant un toucher gras, ce qui n'est pas conforme au cahier des charges du projet.

Pour rappel, le but de ce travail est d'obtenir des matériaux présentant un taux d'encapsulation en Parsol MCX s'approchant de 50 % en masse et ne présentant pas de relargage de filtre UV en milieu solvant au cours du temps. Au cours de ce travail de thèse, une quinzaine d'échantillons ont été synthétisés à partir de milieux réactionnels présentant différentes compositions, de façon à déterminer les paramètres qui gouvernent les propriétés des matériaux obtenus. Ce chapitre présente les résultats obtenus pour huit de ces matériaux. La composition molaire des milieux réactionnels est la suivante :



Avec:

- x et y varient à chaque synthèse.
- Le nombre de moles de NaOH est constant pour chaque synthèse et correspond à celui utilisé dans le protocole Burkett.
- Toutes les synthèses ont été réalisées au sein d'un milieu contenant une masse d'eau égale à 17,5 fois la masse totale des autres réactifs (tensioactif, silice et filtre UV), de façon à assurer une bonne solubilité des réactifs et une bonne agitation du milieu. La quantité de silice étant différente suivant les synthèses, le rapport molaire silice / eau, et donc le coefficient w , varient.

Dans la suite de ce chapitre, les matériaux seront nommés SM-MCX-X (Silice Mésoporeuse - Parsol MCX- X), X étant le numéro de synthèse compris entre 1 et 8. Le Tableau 3-5 résume les coefficients x , y et w utilisés pour chaque synthèse, les rapports molaires tensioactif / principe actif (TA / PA) calculés à partir des coefficients x et y , ainsi que les pourcentages massiques en silice, tensioactif et filtre UV introduits dans le milieu réactionnel.

Matériau n°		SM-MCX-1	SM-MCX-2	SM-MCX-3	SM-MCX-4	SM-MCX-5	SM-MCX-6	SM-MCX-7	SM-MCX-8
Composition molaire	x (C ₁₆ TMACI)	0,13	0,30	0,09	0,12	0,13	0,18	0,07	0,12
	y (Parsol MCX)	0,06	0,15	0,10	0,12	0,21	0,26	0,23	0,32
	w (H ₂ O)	117	187	117	130	156	187	148	187
Rapport molaire C ₁₆ TMACI / Parsol MCX		2,12	2,00	0,91	1,09	0,61	0,68	0,31	0,36
Pourcentage massique	C ₁₆ TMACI	35	48	25	30	24	30	15	20
	Parsol MCX	15	22	25	25	38	40	45	50
	SiO ₂	50	30	50	45	38	30	40	30

Tableau 3-5 : Composition des milieux réactionnels pour l'encapsulation de Parsol MCX

Le pourcentage de Parsol MCX présent au sein du milieu réactionnel s'échelonne entre 15 % en masse au minimum pour l'échantillon SM-MCX-1 et 50 % en masse au maximum pour l'échantillon SM-MCX-8, ce qui devrait théoriquement permettre d'obtenir des matériaux présentant les mêmes teneurs en principe actif.

Les compositions de tous ces échantillons, déterminées grâce à la thermogravimétrie et aux analyses élémentaires CHN (cf. § 2.III.A), sont consignées dans le Tableau 3-6.

Matériau n°		SM-MCX-1	SM-MCX-2	SM-MCX-3	SM-MCX-4	SM-MCX-5	SM-MCX-6	SM-MCX-7	SM-MCX-8
Composition (% massique)	C ₁₆ TMA ⁺	38	43	23	31	25	27	20	20
	Parsol MCX	11	22	25	27	38	39	50	45
	SiO ₂	51	35	52	42	37	34	30	35

Tableau 3-6 : Composition des matériaux contenant du Parsol MCX

Dans un premier temps, il est important de souligner que tous les matériaux se présentent sous la forme de poudres blanches, sont agréables au toucher et ne dégagent pas d'odeur, ce qui correspond aux attentes exprimées par le cahier des charges. Ce n'est pas le cas de certains échantillons contenant du Parsol MCX synthétisés au cours de cette thèse, notamment ceux composés de moins de 20 % de silice, qui étaient de couleur jaune et présentaient un toucher gras. Il est important de rappeler que le tensioactif présent au sein du matériau est de type $C_{16}TMA^+$, l'anion chlorure présent dans la solution contenant le tensioactif étant éliminé au cours de la synthèse.

Le taux d'encapsulation en Parsol MCX des matériaux est compris entre 11 % et 50 % en masse. Les échantillons présentent des taux d'encapsulation en filtre UV très proches de la teneur en Parsol MCX des milieux réactionnels correspondants, comme le montre la Figure 3-19 qui représente l'évolution du pourcentage de Parsol MCX encapsulé en fonction du pourcentage de filtre UV présent dans le milieu réactionnel.

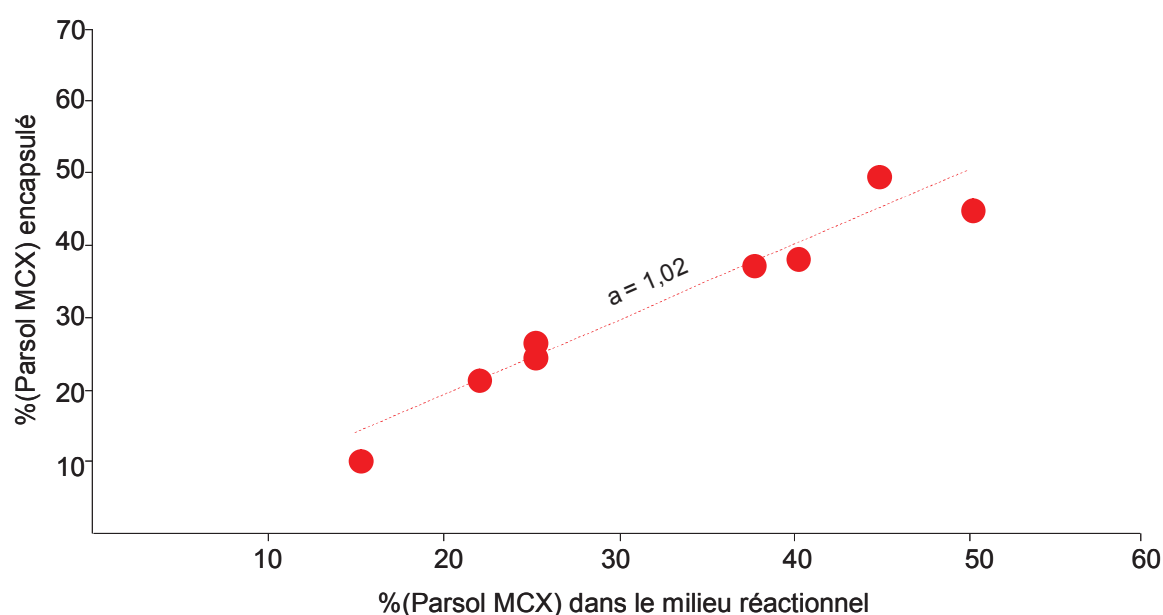


Figure 3-19 : Évolution du pourcentage de Parsol MCX encapsulé en fonction du pourcentage de filtre UV présent dans le milieu réactionnel

Cette figure montre que le pourcentage de filtre UV encapsulé est corrélé au pourcentage de Parsol MCX présent dans le milieu de synthèse selon une relation linéaire de type $y = ax$, avec un coefficient directeur environ égal à 1. Ce résultat indique que la quantité de Parsol MCX encapsulé dans le matériau synthétisé est équivalente à celle présente dans le milieu réactionnel.

Cette tendance semble logique mais est différente de celle observée dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS (cf. § 3.1.A). En effet, lors de l'encapsulation de ce filtre UV

hydrophile, la quantité de principe actif encapsulé est inférieure à celle présente dans le milieu réactionnel lorsque le rapport TA / PA est inférieur à 1. L'excès de Parsol HS n'est donc pas incorporé dans le matériau, ce qui a été attribué au fait que cette molécule contient une fonction sulfonate chargée négativement qui est susceptible de subir des interactions de nature électrostatiques en présence d'une molécule cationique de $C_{16}TMA^+$. Contrairement au Parsol HS, la molécule de Parsol MCX n'est pas chargée, c'est pourquoi ce phénomène n'est pas observé pour ce filtre UV. Ces différences indiquent que les interactions entre le tensioactif et le Parsol MCX sont certainement différentes que celles qui existent entre le Parsol HS et le $C_{16}TMA^+$.

2- Stabilité de l'encapsulation en fonction de la composition du matériau

La stabilité de l'encapsulation du filtre UV liposoluble en milieu lipophile a été testée en dispersant les matériaux pendant 24h à 45°C en condition statique au sein d'une huile de paraffine (Marcol) qui constitue un bon solvant du Parsol MCX. Les solutions obtenues ont été analysées par spectroscopie UV-Visible pour déterminer les pourcentages de relargage en Parsol MCX (cf. § 2.III.C). En revanche, la stabilité de l'encapsulation de $C_{16}TMA^+$ au sein de silices mésoporeuses après immersion dans le Marcol n'a pu pas être vérifiée. D'une part car les résonances du tensioactif et du Marcol observées sur les spectres RMN 1H en solution sont confondues étant donné que l'huile de paraffine est composée d'un mélange d'hydrocarbures. D'autre part car l'analyse directe des matériaux solides récupérés après les tests de stabilité n'a pas pu être réalisée car il n'a pas été possible de les séparer totalement de l'huile minérale utilisée au cours de ces tests. Le Tableau 3-7 résume les pourcentages de Parsol MCX encapsulé dans le matériau de départ, les rapports molaires TA / PA présent au sein de chaque matériau et les pourcentages de relargage de filtre UV calculés.

Matériau n°	SM-MCX-1	SM-MCX-2	SM-MCX-3	SM-MCX-4	SM-MCX-5	SM-MCX-6	SM-MCX-7	SM-MCX-8
% (Parsol MCX)	11	22	25	27	38	39	50	45
Rapport molaire $C_{16}TMA^+$ / Parsol MCX	3,70	2,00	0,94	1,16	0,67	0,72	0,39	0,46
%relargage Parsol MCX	57	58	74	65	68	61	89	71

Tableau 3-7 : Taux d'encapsulation, rapport TA / PA et pourcentage de relargage en filtre UV après 24h à 45°C en milieu lipophile des matériaux contenant du Parsol MCX

Le Tableau 3-7 montre que la stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX n'est pas bonne car le pourcentage de relargage est toujours supérieur à 50 % en masse. De plus, cette stabilité varie en fonction du matériau, et en particulier en fonction du rapport molaire TA / PA. La Figure 3-20 représente l'évolution du pourcentage de Parsol MCX relargué en fonction du rapport molaire TA / PA du matériau étudié.

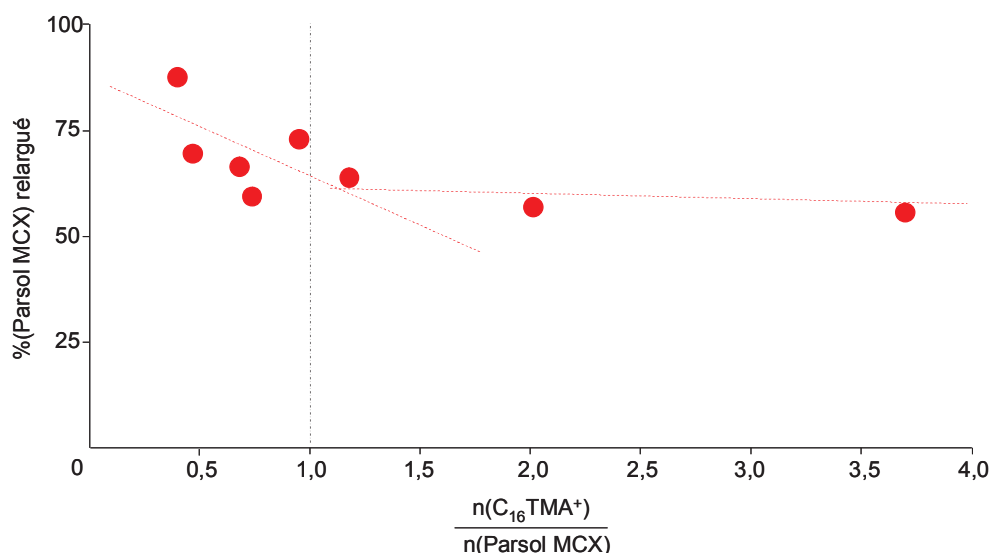


Figure 3-20 : Évolution du pourcentage de Parsol MCX relargué en fonction du pourcentage du rapport molaire TA / PA du matériau

La Figure 3-20 montre que lorsque le rapport molaire TA / PA du matériau est inférieur à 1, le pourcentage de relargage est très élevé (entre 70 % et 90 % en masse) et diminue progressivement lorsque ce rapport augmente jusqu'à ce qu'il soit environ égal à 1. En revanche, même pour des matériaux ayant des rapports molaires TA / PA largement supérieur à 1 (SM-MCX-1 et 2), le pourcentage de relargage ne passe jamais sous la barre des 50 % en masse. Par conséquent, à partir du moment où chaque molécule de Parsol MCX est en présence d'une molécule de tensioactif (TA / PA = 1), le fait d'introduire plus de tensioactif dans le matériau ne permet pas d'améliorer la stabilité de l'encapsulation en filtre UV mais implique une diminution du taux d'encapsulation en filtre UV.

Ce relargage systématique pourrait être dû au fait que le Parsol MCX se place en théorie à proximité du cœur hydrophobe des micelles de tensioactif, ce qui pourrait empêcher toute interaction avec la silice. Ce phénomène de relargage pourrait également trouver son origine dans le fait que les interactions entre le filtre UV et le tensioactif sont moins fortes que dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS. En effet, contrairement à ce principe actif, le Parsol MCX ne présente pas de groupement ionique, ce qui exclut les interactions de type électrostatique. Néanmoins, en l'absence de données sur le relargage de tensioactif, il est difficile de préciser le mécanisme de relargage du Parsol MCX.

Dans le but de confirmer la mauvaise stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX, des tests de stabilité ont été réalisés sur trois matériaux en les dispersant en milieu éthanolique pendant 24h à 45°C. Les trois échantillons sélectionnés sont les matériaux SM-MCX-1 et SM-MCX-2, dont les pourcentages de relargage sont les plus faibles, et le matériau SM-MCX-7, qui présente le taux d'encapsulation le plus élevé et une mauvaise stabilité de l'encapsulation. Étant donné que ces tests de stabilité ont été effectués dans l'éthanol, les pourcentages de relargage en tensioactif ont pu être déterminés en plus des pourcentages de relargage en filtre UV (cf. § 2.III.C). En outre, la composition des matériaux solides récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol a été déterminée grâce à la thermogravimétrie et les analyses élémentaires CHN (cf. § 2.III.A). Le Tableau 3-8 résume les pourcentages de relargage en Parsol MCX et tensioactif, la composition des matériaux avant et après les tests de stabilité ainsi que les rapports molaires TA / PA correspondants.

Matériau		SM-MCX-1	SM-MCX-2	SM-MCX-7
Composition initiale	%(C ₁₆ TMA ⁺)	38	43	30
	%(Parsol MCX)	11	22	50
	%(SiO ₂)	51	35	30
Rapport molaire TA / PA initial		3,70	2,00	0,39
% (relargage)	C ₁₆ TMA ⁺	29	46	27
	Parsol MCX	68	85	93
Rapport molaire TA / PA en solution		0,44	0,55	0,30
Composition après immersion dans l'éthanol	%(C ₁₆ TMA ⁺)	33	38	40
	%(Parsol MCX)	4	5	6
	%(SiO ₂)	63	57	54

Tableau 3-8 : Pourcentages de relargage après 24h à 45°C dans l'éthanol, composition des matériaux avant et après les tests de stabilité et rapports molaires TA / PA correspondants.

Le Tableau 3-8 montre que les pourcentages de relargage de Parsol MCX et de tensioactif varient en fonction du matériau analysé. Comme lors des tests de stabilité effectués dans le Marcol, le pourcentage de relargage de filtre UV augmente lorsque le rapport molaire TA / PA des matériaux diminue. En revanche, les pourcentages de relargage de principe actif en milieu éthanolique sont supérieurs à ceux observés dans le Marcol, ce qui est dû à la différence d'affinité entre le filtre UV ou le tensioactif et les deux solvants utilisés lors de ces tests de stabilité d'autre part.

Les rapports molaires TA / PA en solution sont faibles, ce qui montre que la proportion de Parsol MCX relargué est plus élevée que celle de tensioactif. De plus, ces

rapports sont différents suivant le matériau analysé et ne sont pas égaux à 1 comme dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS. Ces observations et le fait que la molécule de Parsol MCX ne présente pas de groupement ionique permettent de supposer qu'il n'y a pas de formation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol MCX, contrairement à ce qui a été observé lors de l'encapsulation de Parsol HS.

Il est intéressant de constater que les trois matériaux récupérés après les tests de stabilité présentent des compositions similaires en tenant compte de l'incertitude expérimentale (environ 5 %). De plus, ces compositions déterminées de manière directe sont en adéquation avec celles qui peuvent être calculées à partir des pourcentages de relargage déterminés, ce qui confirme les résultats obtenus. A ce stade de l'étude, il est donc possible de supposer que seule cette matière organique résiduelle est effectivement encapsulée de manière stable au sein des pores du matériau, quel que soit l'échantillon analysé.

3-Conclusion

L'étude de l'influence de la composition du milieu réactionnel sur la composition du matériau a permis de montrer qu'il existe une relation linéaire entre la teneur en Parsol MCX du milieu réactionnel et le taux d'encapsulation en filtre UV du matériau synthétisé. Des échantillons se présentant sous la forme de poudre blanche, agréable au toucher, ne dégageant pas d'odeur et contenant au maximum 50 % en masse de Parsol MCX ont donc pu être synthétisés, ce qui est conforme au cahier des charges.

Les matériaux contenant du Parsol MCX présentent cependant une mauvaise stabilité de l'encapsulation en milieu solvant, quel que soit le taux d'encapsulation en filtre UV. L'augmentation du rapport molaire TA / PA permet d'améliorer cette stabilité sans pour autant permettre d'atteindre des pourcentages de relargage inférieur à 50 % en masse. De plus, l'augmentation du rapport molaire TA / PA et donc de la stabilité de l'encapsulation se fait au détriment du taux d'encapsulation.

Dans le but d'approfondir l'étude de ces matériaux et ainsi de déterminer les causes du relargage de principe actif en milieu solvant, la caractérisation physico-chimique de ces échantillons a été effectuée. En effet, l'encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses peut avoir des conséquences sur la structure, la texture, la morphologie et la porosité du matériau.

B- Caractérisations physico-chimiques des silices mésoporeuses

1- Structure : Diffraction de rayons X

L'ordre structural des matériaux SM-MCX-1 à SM-MCX-8 a été évalué par Diffraction de Rayons X (DRX). Les matériaux présentent des diffractogrammes différents suivant leur teneur en Parsol MCX et leur rapport molaire TA / PA. Ils peuvent être classés en trois catégories suivant le type de diffractogramme obtenu :

- La première catégorie de matériau est représentée par l'échantillon SM-MCX-1, qui présente une faible teneur en Parsol MCX (11 % en masse) et un rapport molaire TA / PA élevé (3,70). Les diffractogrammes des matériaux SM-MCX-1 brut, calciné et récupéré après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol sont représentés sur la Figure 3-21.

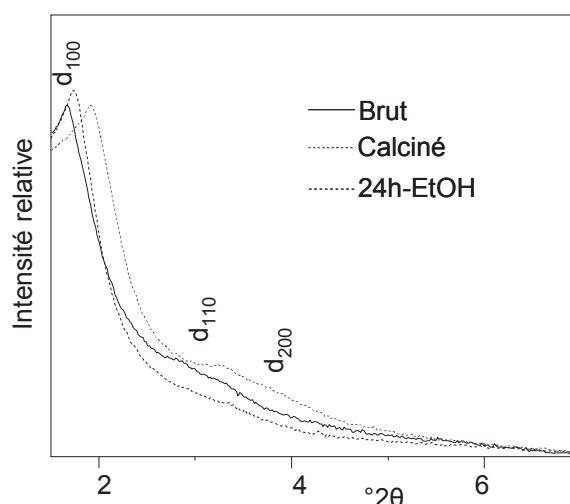


Figure 3-21 : Diffractogrammes des matériaux SM-MCX-1 brut, calciné et récupéré après immersion dans l'éthanol

Les diffractogrammes des matériaux SM-MCX-1 brut, calciné et récupéré après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol font apparaître trois réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} et d_{200} , caractéristiques d'une symétrie hexagonale, comme prévu pour une silice mésoporeuse organisée ayant une structure de type MCM-41 [a_{hex} (brut) = 60,5 Å, a_{hex} (calciné) = 53,1 Å].¹⁴ De plus, la différence de position des pics observée sur les diffractogrammes des matériaux brut et calciné est due à une contraction du réseau de silice lors de la calcination.

- Les diffractogrammes obtenus pour les matériaux SM-MCX-3 à SM-MCX-8, qui présentent de fortes teneurs en Parsol MCX (25 à 50 % en masse) et des rapports molaires TA / PA faibles (0,39 à 1,16) sont semblables. L'ensemble de ces échantillons forme la deuxième catégorie de matériaux. Un exemple de diffractogrammes, obtenus pour les matériaux SM-MCX-7 brut, calciné et récupéré après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol, sont représentés sur la Figure 3-22.

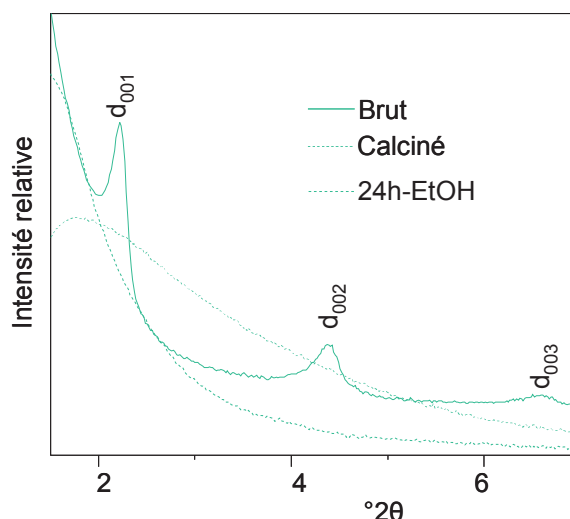


Figure 3-22 : Diffractogrammes des matériaux SM-MCX-7 brut, calciné et récupéré après immersion dans l'éthanol

Le diffractogramme du matériau SM-MCX-7 brut fait apparaître trois pics de diffraction qui peuvent être indexés en d_{001} , d_{002} et d_{003} , caractéristiques d'une structure lamellaire ($d_{001} = 39,5 \text{ \AA}$). En revanche, les diffractogrammes des matériaux calciné et récupéré après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol ne présentent qu'un pic large de diffraction. Ceci indique que la structure lamellaire du matériau brut, probablement due à l'organisation de la matière organique, s'effondre lors de la calcination et de l'immersion dans l'éthanol. En effet, contrairement aux matériaux mésoporeux présentant une structure hexagonale qui est conservée après calcination, la structure lamellaire ne peut pas être maintenue lors de la calcination s'il n'y a pas de piliers permettant de la consolider.²⁷ Les tests de stabilité effectués dans l'éthanol semblent également impliquer l'effondrement de la structure lamellaire. La présence d'un pic de diffraction sur ces diffractogrammes indique cependant qu'une certaine organisation subsiste après ces traitements.

- La troisième catégorie de matériau est représentée par l'échantillon SM-MCX-2, qui présente une teneur en Parsol MCX moyenne (22 % en masse) et un rapport molaire TA / PA égal à 2,00. Les diffractogrammes du matériau SM-MCX-2 brut, calciné et récupéré après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol sont représentés sur la Figure 3-23.

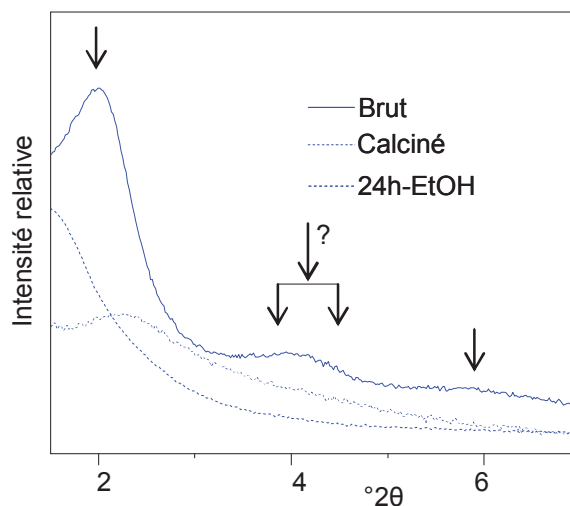


Figure 3-23 : Diffractogrammes des matériaux SM-MCX-2 brut, calciné et récupéré après immersion dans l'éthanol

Le diffractogramme du matériau SM-MCX-2 brut semble être intermédiaire entre les diffractogrammes caractéristiques des structures hexagonale et lamellaire. En effet, il présente deux réflexions à environ $2,2^{\circ}2\theta$ et $5,9^{\circ}2\theta$, qui peuvent être caractéristiques des deux types de structure, mais également une réflexion large entre $3,8^{\circ}2\theta$ et $4,4^{\circ}2\theta$, qui pourrait être caractéristique d'une structure lamellaire ou correspondre à la somme de deux réflexions caractéristiques d'une structure hexagonale. En revanche, les diffractogrammes des matériaux calciné et récupéré après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol ne présentent qu'un pic large de diffraction, de la même façon que ce qui a été observé pour le matériau SM-MCX-7. Ceci indique que la structure du matériau SM-MCX-2 brut est probablement plus proche d'une structure lamellaire.

Les huit matériaux synthétisés peuvent donc être classés en trois familles suivant leur structuration. Chaque famille de matériaux peut être représentée par un échantillon : le matériau SM-MCX-1, qui présente une symétrie hexagonale, le matériau SM-MCX-7, dont la structure est lamellaire, et le matériau SM-MCX-2 dont l'arrangement est intermédiaire entre les structures hexagonale et lamellaire. Dans la suite de ce paragraphe, seuls ces trois échantillons seront donc caractérisés.

Le seul paramètre de synthèse qui varie pour ces trois échantillons est la quantité de Parsol MCX incorporé dans le milieu réactionnel. La présence de ce principe actif au sein du milieu de synthèse semble donc avoir une influence sur la structure du matériau obtenu.

Pour confirmer cette hypothèse, trois matériaux de référence correspondant aux trois matériaux dont les diffractogrammes sont représentés sur les Figures 3-22 à 3-24 ont été synthétisés selon les mêmes modes opératoires mais sans introduction de filtre UV. Il est important de rappeler que le mode opératoire utilisé, proposé par Burkett *et al.*,²⁶ permet de synthétiser des silices mésoporeuses de type MCM-41. Les diffractogrammes des trois échantillons obtenus, respectivement nommés SMR-1, SMR-7 et SMR-2, sont représentés sur la Figure 3-24.

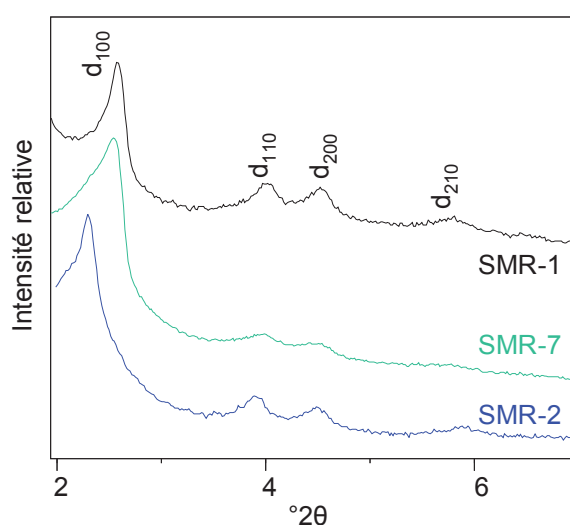


Figure 3-24 : Diffractogrammes des matériaux SMR-1, SMR-7 et SMR-2 bruts

Les diffractogrammes des trois matériaux de référence font apparaître quatre réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} , d_{200} et d_{210} (Figure 3-24), caractéristiques d'une symétrie hexagonale, comme prévu pour des silices mésoporeuses organisées ayant une architecture de type MCM-41 [a_{hex} (SMR-1) = 46,2 Å, a_{hex} (SMR-2) = 47,1 Å, a_{hex} (SMR-7) = 46,5 Å].¹⁴

Ce résultat confirme que la présence de Parsol MCX au sein du milieu réactionnel est à l'origine de la variation de la structure des matériaux synthétisés. En effet, les diffractogrammes des matériaux de référence et des échantillons correspondants synthétisés en présence de filtre UV sont différents. De plus, il semble que plus la quantité de Parsol MCX incorporée est élevée, plus l'influence sur la structure est importante. En effet, le matériau SM-MCX-1, contenant une faible teneur en filtre UV (11 % en masse) présente toujours une structure hexagonale mais son diffractogramme montre des pics de diffraction moins bien résolus que ceux du matériau de référence SMR-1 correspondant. La structure du

matériau SM-MCX-2, qui présente une teneur en Parsol MCX supérieure (22 % en masse) est intermédiaire entre les structures hexagonale et lamellaire. Le matériau SM-MCX-7, contenant 50 % en masse de principe actif présente une structure lamellaire. De plus, les diffractogrammes de ces deux derniers matériaux ne présentent plus de pics de diffraction après calcination, ce qui est probablement dû au fait que la structure lamellaire s'est effondrée au cours de la calcination.

En résumé, les matériaux de référence synthétisés sans Parsol MCX présentent des structures de type MCM-41. L'ajout croissant de filtre UV au milieu réactionnel implique une réorganisation progressive du matériau synthétisé qui tend vers une structure lamellaire. Plus la quantité de Parsol MCX introduite est élevée, plus le rapport TA / PA est faible et plus l'organisation du matériau tend vers une structure lamellaire. Ce type de comportement a été déjà été constaté dans la littérature. Par exemple, la structure hexagonale de silices mésoporeuses synthétisées à partir de tensioactif de type $C_{16}TMA^+$ peut être progressivement transformée en structure lamellaire en ajoutant des quantités croissantes d'octylsulfate de sodium dans le milieu de synthèse.²⁷ Cette variation de structure peut être expliquée en schématisant la molécule de tensioactif sous forme d'un cône où a_0 représente la surface de la tête polaire, v le volume de la chaîne hydrophobe et l_{max} la longueur de cette chaîne. La forme des micelles peut alors être prédite par le facteur géométrique $g^{28,29,30}$ qui est égal à $v / (a_0 \times l_{max})$ (cf. § 1.I.B). Quand le $C_{16}TMA^+$ est utilisé comme tensioactif et qu'aucun principe actif n'est présent dans le milieu de synthèse, comme dans le cas des matériaux de référence, le facteur géométrique g est compris entre 1/3 et 1/2 et la structure hexagonale est favorisée. L'ajout progressif de molécules de Parsol MCX, qui se place dans la partie hydrophobe de la micelle au sein du milieu réactionnel, implique une augmentation du volume v et donc du facteur géométrique g , qui va tendre vers 1. La structure des micelles tend alors vers une structure lamellaire (cf. § 1.I.B).³¹

En outre, il a également été constaté que plus le rapport TA / PA est faible, plus la stabilité de l'encapsulation est mauvaise. De ce fait, l'organisation du matériau semble jouer un rôle dans la stabilité de l'encapsulation en filtre UV. En effet, les matériaux à structure hexagonale possèdent une meilleure stabilité de l'encapsulation en filtre UV que les matériaux présentant une structure lamellaire.

2- Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible

Les matériaux SM-MCX-1, SM-MCX-2 et SM-MCX-7 ont été analysés par spectroscopie UV-Visible dans le but de vérifier qu'ils absorbent effectivement le rayonnement UV. Les spectres d'absorption obtenus ont été comparés à celui du Parsol MCX pur pour confirmer que l'activité optique du filtre UV est préservée lors de l'encapsulation. Toutefois, le Parsol MCX pur se présente sous forme d'huile alors que les silices mésoporeuses se présentent sous forme de poudre. Les méthodes d'analyses utilisées pour analyser ces échantillons, respectivement la spectroscopie UV-Visible en phase liquide pour le filtre UV pur et en phase solide pour les silices mésoporeuses, sont donc différentes. La Figure 3-25 représente les spectres d'absorption UV-Visible obtenus.

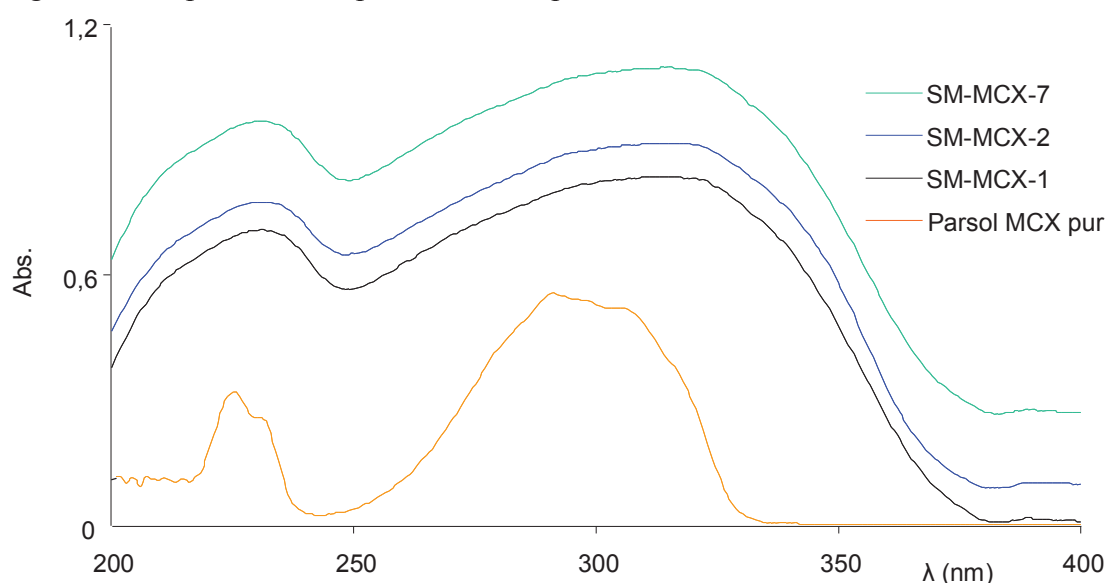


Figure 3-25 : Spectres UV-Visible du Parsol MCX pur et des matériaux SM-MCX-1, SM-MCX-2 et SM-MCX-7

Les spectres des silices mésoporeuses ont des allures identiques. Ils présentent deux maxima d'absorbance à environ 230 nm et 315 nm. L'intensité de l'absorbance semble être proportionnelle à la teneur en Parsol MCX. En effet, l'absorbance du matériau SM-MCX-7 contenant 50 % en masse de filtre UV est supérieure à celle des matériaux SM-MCX-2 et SM-MCX-1, possédant respectivement de 22 % et 11 % en masse de Parsol MCX.

Ces spectres ont des allures similaires à celui du Parsol MCX pur, compte tenu de la différence de technique d'analyse utilisée pour acquérir ces spectres d'absorption. En effet, il est normal que les signaux obtenus en phase solide soient plus larges que ceux observés en phase liquide. Par conséquent, la similitude entre ces spectres suggère que les silices mésoporeuses contenant du principe actif absorbent le rayonnement UV de la même façon que le Parsol MCX pur et donc que l'encapsulation préserve l'efficacité du filtre UV.

3- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique permettant de caractériser la porosité du matériau étudié, et en particulier de déterminer sa surface spécifique, son volume poreux, ainsi que le diamètre des pores. Les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons SM-MCX-1, SM-MCX-2 et SM-MCX-7, bruts, calcinés et ayant subi une immersion dans l'éthanol à 45°C pendant 24h, sont représentés sur la Figure 3-26. Elles sont accompagnées des isothermes obtenues pour les matériaux de référence correspondants (respectivement SMR-1, SMR-2 et SMR-7). La taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux de ces matériaux sont consignés dans les Tableaux 3-9 à 3-11.

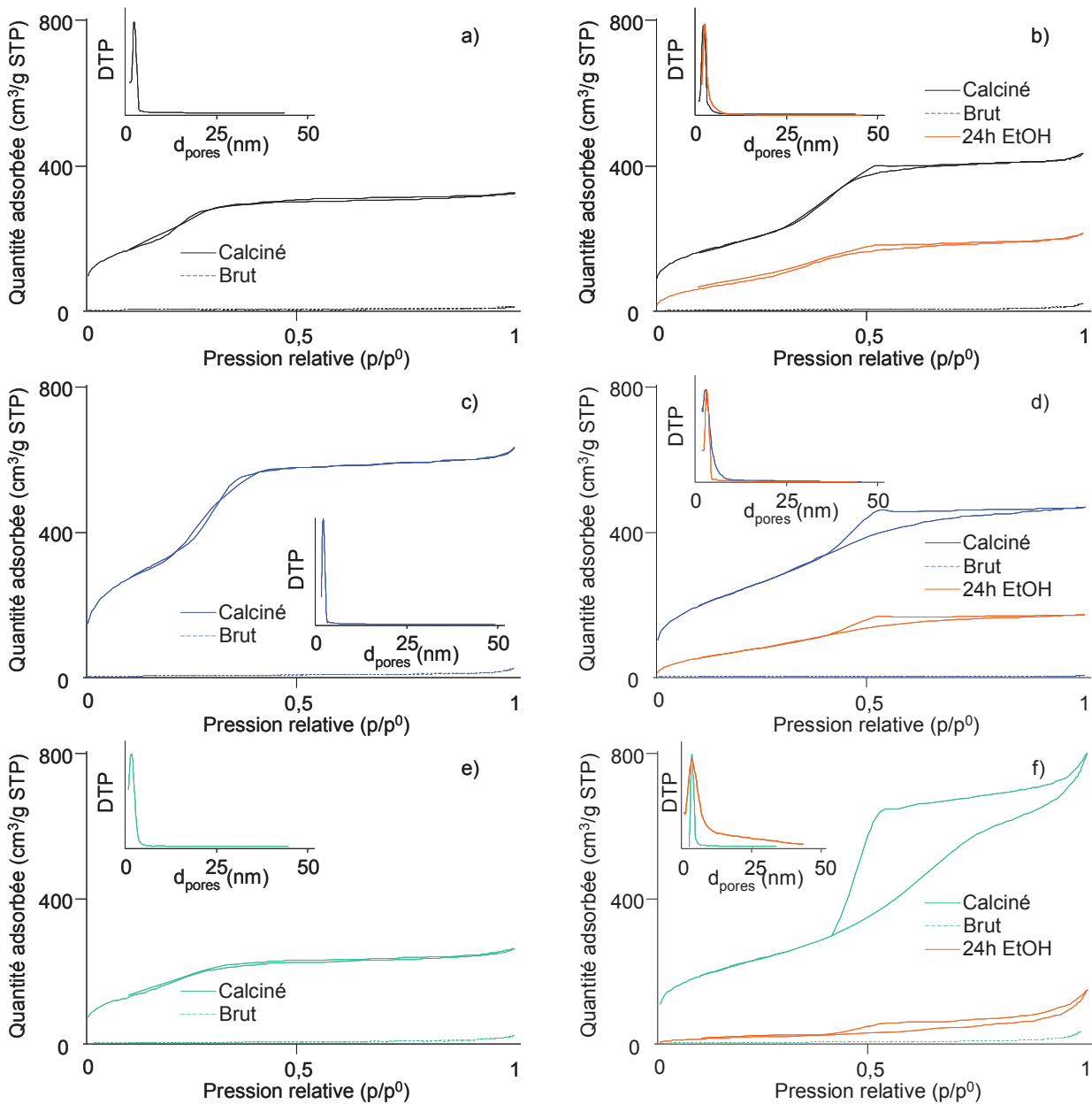


Figure 3-26 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K des matériaux de référence SMR-1 (a) SMR-2 (c) et SMR-7 (e) et des échantillons SM-MCX-1 (b), SM-MCX-2 (d) et SM-MCX-7 (f)

Matériau	SMR-1		SMR-MCX-1		
	Calcination	Aucun	Calcination	Aucun	24h EtOH
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	736	7	720	10	324
V_{poreux} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,33	0,02	0,58	0,03	0,29
d_{pores} (nm)	2,2	/	2,9	/	3,2

Tableau 3-9 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux SMR-1 et SMR-MCX-1

Matériau	SMR-2		SMR-MCX-2		
	Calcination	Aucun	Calcination	Aucun	24h EtOH
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1227	16	879	1	136
V_{poreux} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,83	0,03	0,54	0,01	0,17
d_{pores} (nm)	2,4	/	2,7	/	3,0

Tableau 3-10 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux SMR-2 et SMR-MCX-2

Matériau	SMR-7		SMR-MCX-7		
	Calcination	Aucun	Calcination	Aucun	24h EtOH
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	635	12	801	11	71
V_{poreux} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,27	0,03	1,15	0,05	0,21
d_{pores} (nm)	2,1	/	3,3	/	3,5

Tableau 3-11 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux SMR-7 et SMR-MCX-7

Les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux de référence (SMR-1, 2 et 7) calciné sont de type IV selon la classification de l'IUPAC.¹⁸ En effet, le type IV se caractérise par une inflexion, à pression partielle relativement faible, indiquant l'existence de mésopores. Les distributions de tailles de pores (DTP, représentées dans les inserts de la Figure 3-26) confirment la présence de petits mésopores pour ces matériaux, avec une répartition de taille des pores relativement fine, centrée sur environ 2-3 nm. Les surfaces spécifiques et volume poreux des matériaux SMR-1 et SMR-7 sont similaires, alors que ceux du matériau SMR-2 sont plus élevés.

Les isothermes d'adsorption / désorption du matériau SM-MCX-1 calciné ressemblent à celles du matériau SMR-1. En effet, l'inflexion caractéristique des matériaux mésoporeux est également présente. La faible teneur en Parsol MCX du matériau SM-MCX-1 ne semble donc pas influencer significativement la texture du matériau. De la même façon, les résultats obtenus par DRX montrent que la structure des matériaux SMR-1 et SM-MCX-1 est hexagonale, ce qui indique que la faible teneur en Parsol MCX du matériau SM-MCX-1 n'influence pas significativement la structure du matériau.

En revanche, les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux SM-MCX-2 et SM-MCX-7 calcinés sont significativement différentes, ce qui indique que le Parsol MCX a une influence sur la texture du matériau synthétisé lorsqu'il est présent en quantité suffisante au sein du milieu réactionnel. Ces isothermes sont également de type IV (bien que l'inflexion à faible pression partielle soit beaucoup moins marquée) ce qui indique l'existence de mésopores. Les distributions de tailles de pores (DTP, représentées dans les inserts de la Figure 3-26) confirment également la présence de petits mésopores. Les isothermes de ces deux matériaux présentent des boucles d'hystérèse de type H2. Ce type d'hystérèse est généralement observé dans le cas de matériaux où des constriction bloquent l'accès à des pores plus grands et empêchent donc le gaz de désorber, si bien que par un effet de percolation l'ensemble des pores désorbent pour la même pression relative. La présence de ce type d'hystérèse peut donc indiquer l'existence de pores dont l'ouverture est restreinte. Ces pores se sont probablement formés lors de l'effondrement de la phase lamellaire survenue pendant la calcination. De plus, les analyses effectuées par DRX sur les matériaux SM-MCX-2 et SM-MCX-7 calcinés montrent que ces pores pourraient posséder une certaine organisation. Par ailleurs, la boucle d'hystérèse de type H2 semble plus marquée pour le matériau SM-MCX-7 dont la teneur en filtre UV au sein du matériau brut est plus élevée.

Les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux ayant été immergés dans l'éthanol ont des allures semblables à celles des matériaux calcinés, mais présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux beaucoup plus faibles, ce qui est dû au fait que seule une partie de la matière organique est relarguée lors de la mise en suspension en milieu éthanolique.

En outre, les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux bruts ne montrent qu'une très légère inflexion aux pressions partielles élevées ($p/p^0 > 0,9$), traduisant l'existence d'une faible porosité texturale. Cette porosité inter-grains entraîne des surfaces spécifiques comprises entre 1 et 16 m².g⁻¹ selon les matériaux, ce qui est faible comparé aux surfaces spécifiques dues à la porosité interne des matériaux calcinés (plusieurs centaines de m².g⁻¹).

La majeure partie de la porosité est donc interne, ce qui indique que la matière organique est probablement principalement occluse au sein des pores du matériau. Ceci est également confirmé par le fait que la taille des pores des matériaux contenant du filtre UV est supérieure à celle des matériaux de référence.

4- Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux de référence SMR-1, SMR-2 et SMR-7 ainsi que celle des matériaux SM-MCX-1, SM-MCX-2 et SM-MCX-7 a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET). La Figure 3-27 représente les clichés MEB obtenus pour les matériaux bruts.

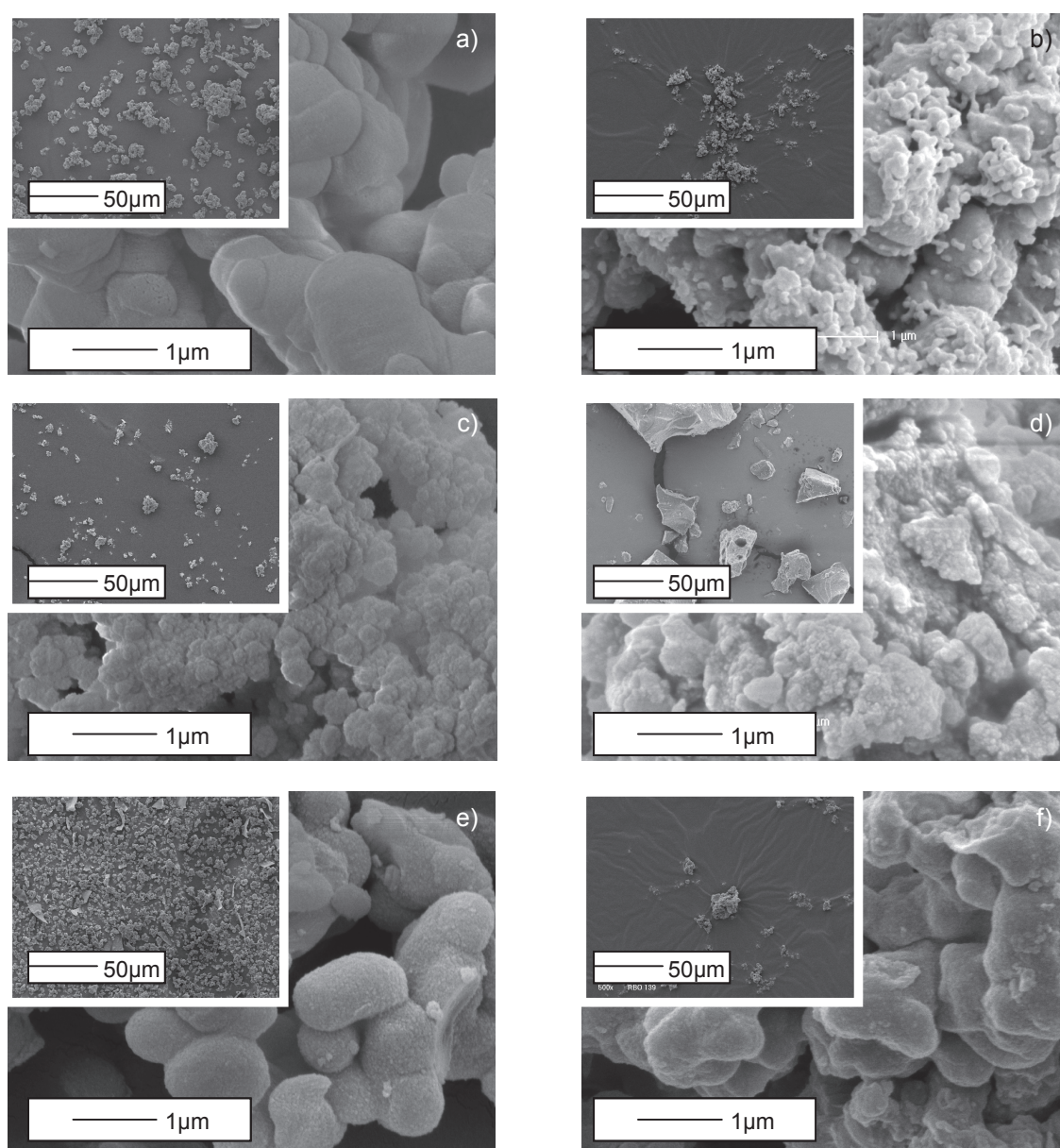


Figure 3-27 : Clichés MEB des matériaux de référence SMR-1 (a) SMR-2 (c) et SMR-7 (e) et des matériaux SM-MCX-1 (b), SM-MCX-2 (d) et SM-MCX-7 (f) (grossissements 500× et 16000×)

Tous les matériaux obtenus se présentent sous la forme d'agglomérats, de tailles comprises entre 2 et 40 μm .

Ces agglomérats sont constitués de particules sphériques ou ovoïdales dont la taille varie en fonction des matériaux. Les matériaux de référence SMR-1 et SMR-7 présentent des particules ovoïdales de taille environ égale à 1 μm , de même que les échantillons SM-MCX-1 et SM-MCX-7, qui possèdent en plus des particules sphériques mesurant environ 100 nm de diamètre. Ces différences permettent de supposer que la présence de Parsol MCX dans le milieu réactionnel implique la formation de petites particules sphériques. En outre, le matériau de référence SMR-2 et l'échantillon SM-MCX-2 présentent uniquement des particules sphériques de taille environ égale à 100 nm.

Les clichés des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol et / ou calcinés (non représentés) sont semblables, ce qui montre que la matière organique présente dans le matériau brut de synthèse ne se situe pas entre les particules, et donc que le tensioactif et le Parsol MCX ne sont pas localisés à la surface des particules de silices.

Les matériaux contenant du Parsol MCX ont également été analysés par Microscopie Électronique en Transmission (MET). La Figure 3-28 représente les clichés MET obtenus pour les matériaux SM-MCX-1 bruts et calcinés.

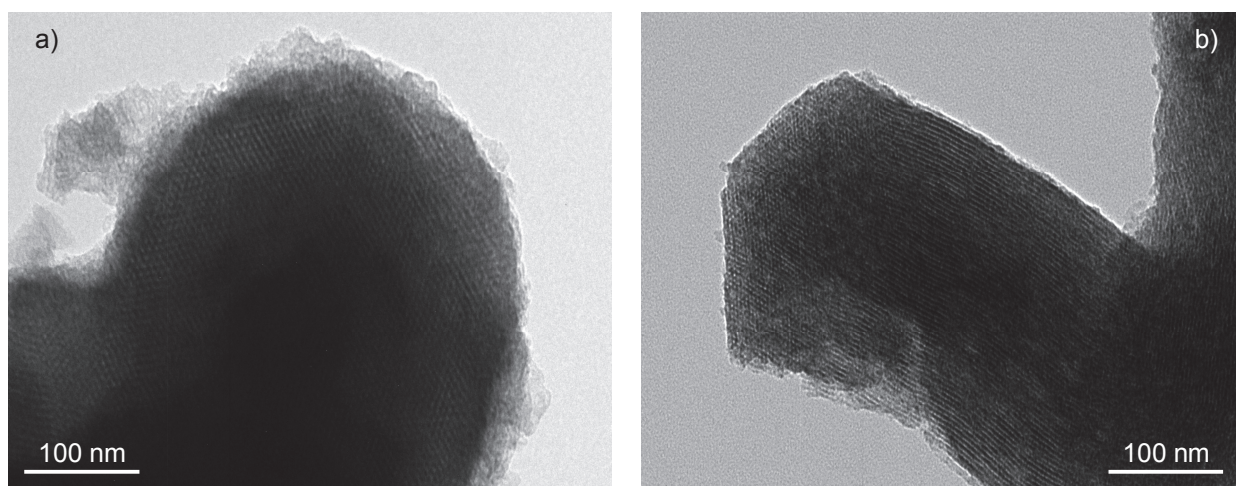


Figure 3-28 : Clichés MET des matériaux SM-MCX-1 brut (a) et calciné (b) (grossissement 50000 \times)

L'organisation mésoporeuse des matériaux SM-MCX-1 brut et calciné est clairement visible (Figure 3-28a), la porosité étant organisée sous forme de canaux caractéristiques des structures de type MCM-41. Ces clichés sont cohérents avec les résultats obtenus en DRX qui indiquent que ces matériaux présentent une symétrie hexagonale.

La Figure 3-29 représente les clichés MET obtenus pour les matériaux SM-MCX-2 bruts et calcinés.

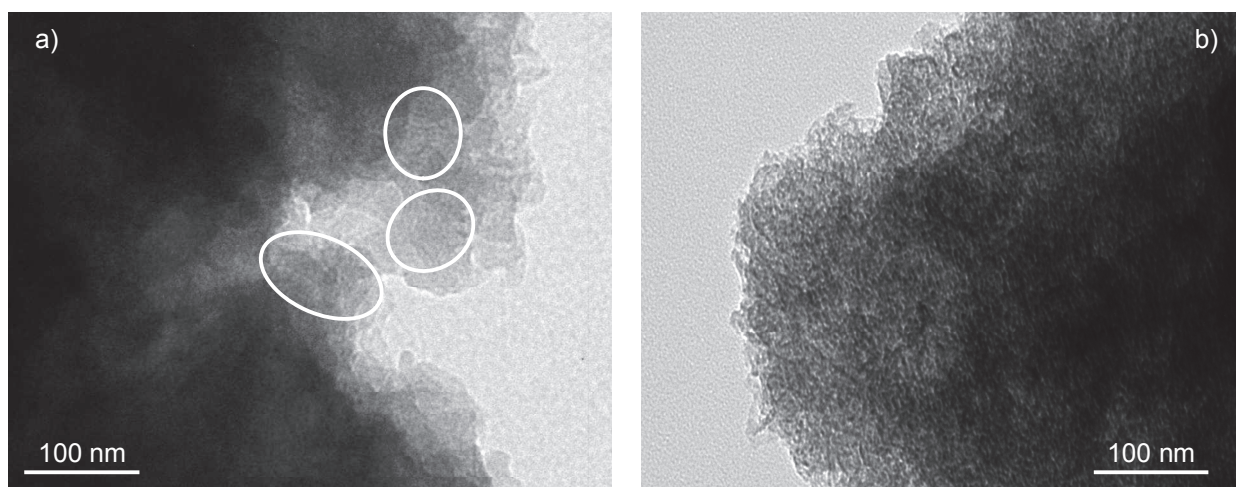


Figure 3-29 : Clichés MET des matériaux SM-MCX-2 brut (a) et calciné (b) (grossissement 50000×)

L'organisation mésoporeuse du matériau SM-MCX-2 brut n'est pas clairement visible, mais certaines zones difficiles à observer (entourées en blanc sur la Figure 3-29a) montrent des pores dont l'arrangement peut provenir de la présence de canaux ou de plaquettes. Ces clichés sont cohérents avec les résultats obtenus en DRX qui indiquent que l'organisation du matériau SM-MCX-2 brut n'est pas clairement définie mais qu'elle est intermédiaire entre les structures hexagonale et lamellaire. Les clichés MET du matériau SM-MCX-2 calciné montre que cet échantillon est effectivement poreux. Cette porosité est principalement désordonnée, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX.

La Figure 3-30 représente les clichés MET obtenus pour les matériaux SM-MCX-7 bruts et calcinés.

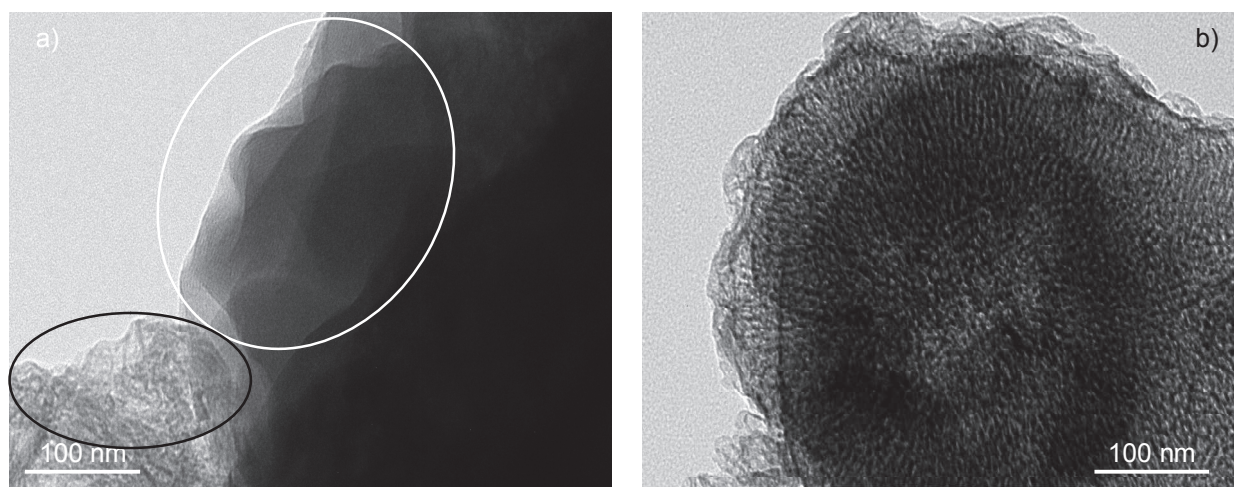


Figure 3-30 : Clichés MET des matériaux SM-MCX-7 brut (a) et calciné (b) (grossissement 50000×)

La zone entourée en blanc sur le cliché MET du matériau SM-MCX-7 brut est caractéristique d'échantillons présentant une structure lamellaire (Figure 3-30a), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en DRX. Il existe d'autres zones au sein de ce matériau (entourées en noir sur la même figure) qui reflètent une porosité désorganisée. La Figure 3-30b montre que le matériau SM-MCX-7 calciné est homogène et ne présente plus de structure lamellaire mais uniquement une porosité non organisée (ce qui confirme les résultats obtenus par DRX). Cette porosité résulte de l'effondrement de la structure lamellaire lors de la calcination et / ou de la libération des pores observés sur le matériau brut. Elle peut être expliquée par le fait que le Parsol MCX, molécule lipophile, se place probablement au sein des parties hydrophobes des micelles de tensioactif et joueraient le rôle d'agent gonflant, comme indiqué dans la littérature dans le cas du triméthylbenzène.³² De plus, la forme particulière de ces pores peut permettre d'expliquer la boucle d'hystérèse de type H2 observée lors des analyses effectuées par manométrie d'adsorption d'azote.

En outre, les clichés MET des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol sont similaires à ceux des matériaux calcinés, ce qui confirme que l'immersion dans un milieu éthanolique implique un relargage de la matière organique encapsulée et a les mêmes conséquences sur la structure du matériau que la calcination.

C- Caractérisation par RMN du solide des constituants du matériau

1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si

Les matériaux SM-MCX-1, SM-MCX-2 et SM-MCX-7 et les trois matériaux de référence correspondant ont été analysés par RMN ^{29}Si , en découplant les protons (MAS-Dec, cf. § 2.III.G). Ce type de caractérisation permet d'informer sur l'environnement des atomes de silicium et par conséquent sur le degré de condensation du réseau de silice (cf. § 1.I.C). Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 3-31.

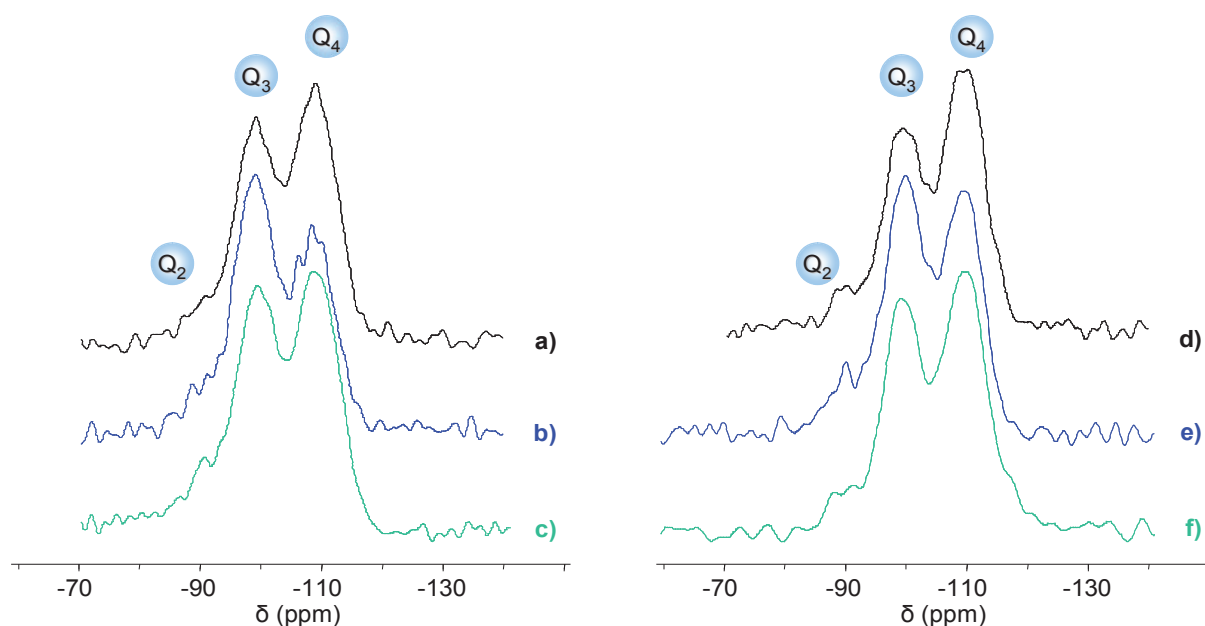


Figure 3-31 : Spectres RMN ^{29}Si MAS-Dec des matériaux de référence SMR-1 (a), SMR-2 (b) et SMR-7 (c) ainsi que des échantillons SM-MCX-1 (d) SM-MCX-2 (e) et SM-MCX-7 (f)

Trois résonances à environ -110 ppm, -99 ppm et -91 ppm, correspondant respectivement aux unités Q_4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q_3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) et Q_2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), sont détectées pour tous les échantillons. La déconvolution de chaque spectre, réalisée en utilisant le logiciel DMfit,¹⁹ permet de déterminer l'aire de chaque signal, et donc la proportion de chaque type d'espèce Q_n ($2 \leq n \leq 4$) dans les matériaux. La précision sur les décompositions est de l'ordre de 5 %. Le Tableau 3-12 résume les résultats obtenus.

Matériau	SMR-1	SM-MCX-1	SMR-2	SM-MCX-2	SMR-7	SM-MCX-7
Q ₄ (%)	55	55	40	45	53	56
Q ₃ (%)	40	39	51	47	39	38
Q ₂ (%)	5	6	9	8	8	6

Tableau 3-12 : Proportion en Q₄, Q₃ et Q₂ des matériaux SMR-1, SMR-2, SMR-7, SM-MCX-1, SM-MCX-2, et SM-MCX-7

Dans un premier temps, il est possible de constater que les matériaux SMR-2 et SM-MCX-2 possèdent des proportions de Q₃ et Q₂ plus élevées, et par conséquent des proportions en Q₄ plus faibles, que celles des matériaux SMR-1, SM-MCX-1, SMR-7 et SM-MCX-7, alors que ces quatre échantillons présentent des pourcentages d'espèces Q_n similaires. Ces différences sont certainement dues au fait que les milieux réactionnels des matériaux SMR-2 et SM-MCX-2 présentent des rapports molaires TA / SiO₂ égaux à 0,30 alors que ceux des matériaux SMR-1 et SM-MCX-1 d'une part et SMR-7 SM-MCX-7 d'autre part présentent des rapports molaires TA / SiO₂ significativement inférieurs, respectivement égaux à 0,13 et 0,07. L'augmentation de ce rapport, qui signifie que la quantité de tensioactif présente dans le milieu réactionnel est plus élevée, semble donc diminuer la condensation du réseau de silice, étant donné que la proportion en espèce Q₄ est inférieure dans le cas des matériaux SMR-2 et SM-MCX-2.

Ces résultats montrent également qu'il n'existe pas de différence significative entre les proportions en espèces Q_n des échantillons contenant du Parsol MCX et des matériaux de référence correspondant. La présence de filtre UV ne semble donc pas avoir d'influence sur la condensation du réseau de silice. Il est possible de supposer que les molécules de tensioactif, qui ne forment pas d'agrégats de type C₁₆TMA⁺-filtre UV contrairement à ce qui a été observé lors de l'encapsulation de Parsol HS, interagissent avec les espèces silicates présentes dans le milieu réactionnel indépendamment de la présence éventuelle de Parsol MCX.

Ceci implique qu'il n'existe pas ou peu d'interaction entre le filtre UV et le tensioactif ou la matrice silicique, ce qui peut être une des causes de la mauvaise stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX en milieu lipophile.

2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C

Les matériaux SM-MCX-1, SM-MCX-2 et SM-MCX-7 ont été analysés par RMN du ^{13}C , en découplant les protons (MAS-Dec, cf. § 2.III.G) ou en utilisant la technique de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée CPMAS (cf. § 2.III.G). Ces analyses ont été effectuées dans le but de confirmer l'intégrité des espèces organiques tels que le Parsol MCX ou le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$, mais également pour étudier la mobilité des molécules au sein du matériau.²⁰ Pour chaque spectre, l'attribution des résonances aux différents carbones a été réalisée grâce à l'estimation des déplacements chimiques effectués à partir du logiciel ACDLab. Pour plus de clarté, un numéro a été attribué à chaque atome de carbone des composants organiques correspondants ($\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et Parsol MCX).

Dans le but d'avoir une référence pour l'attribution des résonances, le Parsol MCX pur a également été analysé par RMN ^{13}C (Figure 3-32). Cependant, ce filtre UV se présentant sous forme d'huile visqueuse, il a dans un premier temps été dispersé dans du chloroforme deutéré avant d'être analysé par spectroscopie RMN ^{13}C en phase liquide, ce qui explique les résonances fines observées sur la Figure 3-32.

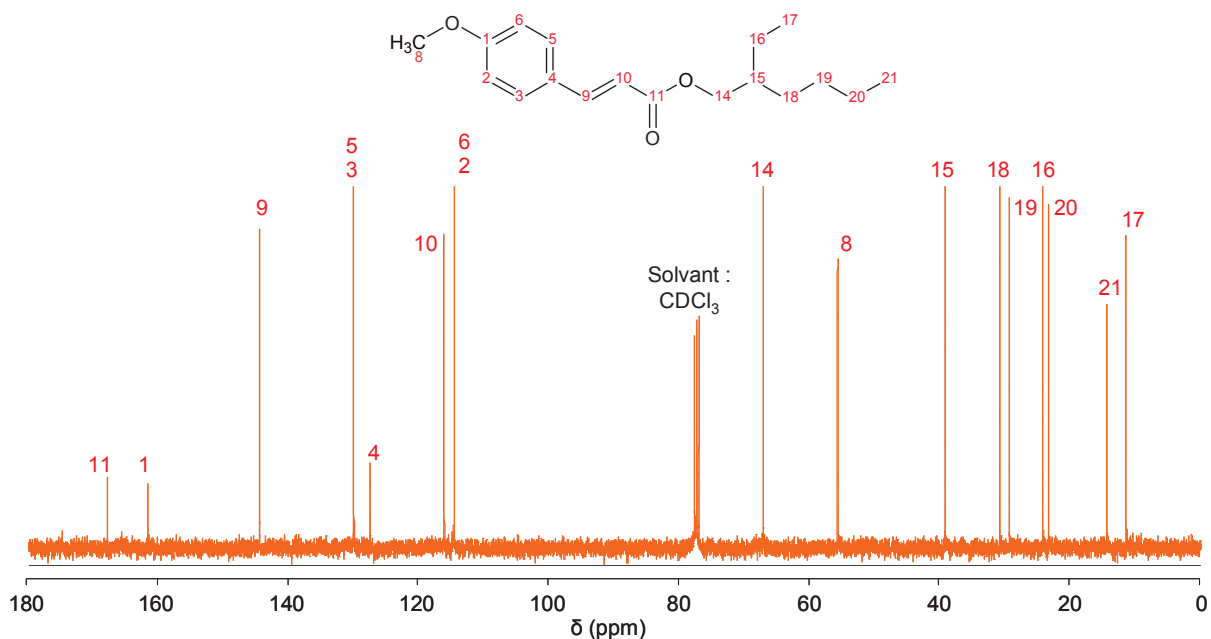


Figure 3-32 : Spectres RMN ^{13}C du Parsol MCX pur

La Figure 3-32 montre que les résonances caractéristiques et bien résolues des molécules de Parsol MCX sont visibles dans une gamme de déplacements chimiques compris entre 10 et 170 ppm sur le spectre RMN ^{13}C du filtre UV. Toutes les résonances ont pu être attribuées ce qui indique que le filtre UV est pur.

Les silices mésoporeuses contenant du Parsol MCX ont été caractérisés par RMN ^{13}C en utilisant deux techniques différentes: la polarisation croisée (CPMAS) et l'observation directe du ^{13}C avec un découplage ^1H (MAS-Dec). Les principes de ces deux méthodes sont décrits au § 2.III.G. Il est possible de résumer la différence entre ces deux techniques en précisant que le MAS-Dec permet de faire des analyses quantitatives, l'intensité des signaux étant proportionnelle au nombre de spins, alors que la polarisation croisée, qui repose sur le transfert d'aimantation des ^1H vers les ^{13}C , ne permet ni d'observer correctement les résonances des groupements trop mobiles ni d'effectuer des analyses quantitatives.

La Figure 3-33 représente les spectres RMN ^{13}C obtenus lors des analyses RMN ^{13}C CPMAS et MAS-Dec du matériau SM-MCX-7.

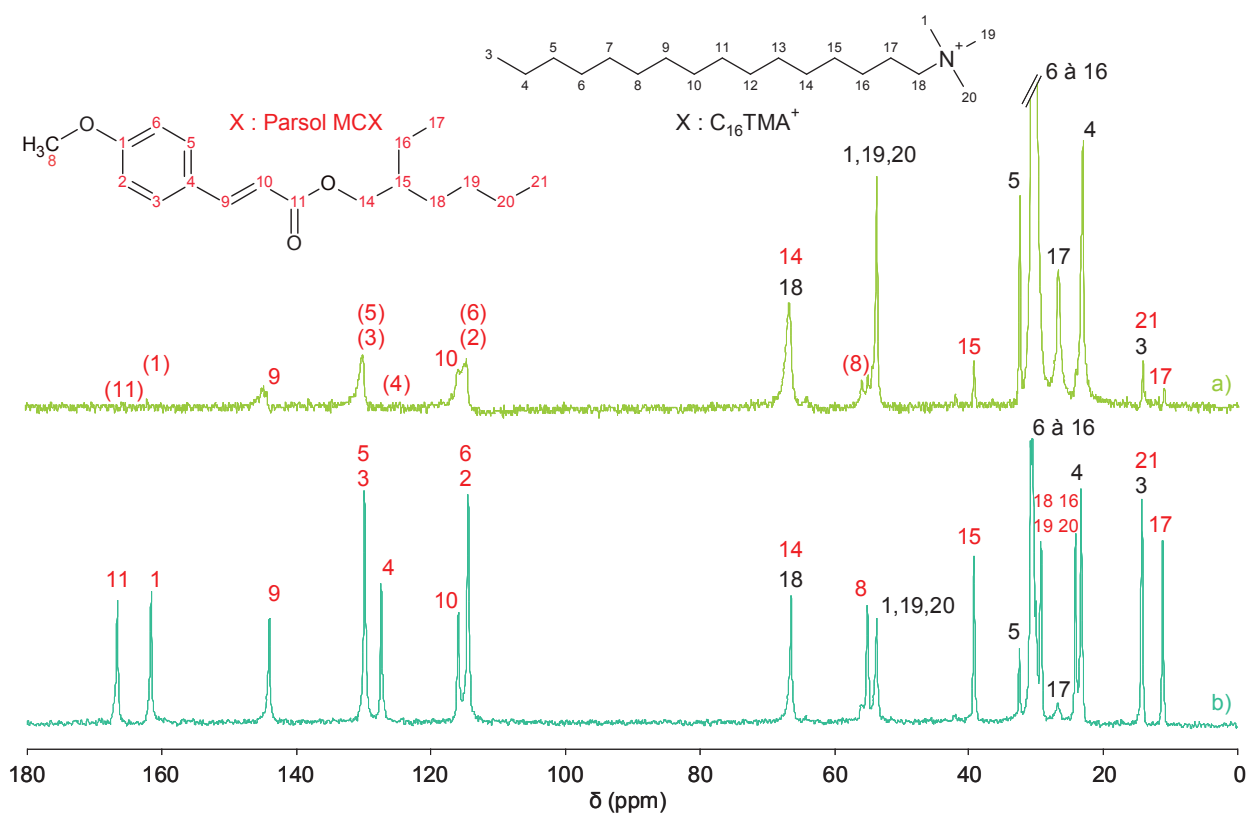


Figure 3-33 : Spectres RMN ^{13}C CPMAS (a) et MAS-Dec (b) du matériau SM-MCX-7

Ces spectres permettent de confirmer la présence de Parsol MCX et de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ au sein du matériau SM-MCX-7, chaque résonance ayant été attribuée à un atome de carbone d'une des deux molécules. Il est possible de constater que les résonances correspondant au Parsol MCX sont très fines, et beaucoup moins intenses sur le spectre CPMAS que sur le spectre MAS-Dec, ce qui indique que ce principe actif est très mobile au sein de la structure, bien plus mobile que le tensioactif. En particulier, les résonances correspondant aux carbones quaternaires du cycle aromatique et du groupement carbonyle ne sont quasiment pas visibles

sur le spectre CPMAS (les chiffres correspondants à ces atomes sont entre parenthèses sur les spectres de la Figure 3-33). Une perspective intéressante serait de répéter ces manipulations en augmentant le temps de contact utilisé au cours de l'analyse, ce qui permettrait probablement de distinguer ces carbones. Une autre perspective serait d'utiliser les méthodes de RMN décrites par Azaïs *et al.* qui sont issues de la RMN du liquide et adaptés à la caractérisation de molécules particulièrement mobiles encapsulées au sein de silices mésoporeuses.³³

En outre, la mobilité du tensioactif semble également élevée, les raies correspondant à la molécule de $C_{16}TMA^+$ étant plus fines sur ce spectre que sur les spectres des matériaux étudiés lors de l'encapsulation de Parsol HS (cf § 3.I.C.2). La mobilité des molécules de tensioactif présentes au sein du matériau SM-MCX-7, qui présente une structure lamellaire, est donc plus élevée que celle des molécules de $C_{16}TMA^+$ présentes au sein de matériaux non structurés ou de type MCM-41. La grande mobilité des molécules de $C_{16}TMA^+$, qui est due à des contraintes plus faibles imposées à ces molécules lorsqu'elles présentent une structure lamellaire, associée à la grande mobilité du filtre UV présent au sein de ce matériau pourrait expliquer la mauvaise stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX.

Dans le but de vérifier si ces constatations sont également valables pour les matériaux présentant un rapport TA / PA plus élevé, les échantillons SM-MCX-1 et SM-MCX-2 ont également été analysés selon ces techniques. La Figure 3-34 représente les deux spectres obtenus dans le cas du matériau SM-MCX-2. Les spectres obtenus pour le matériau SM-MCX-1 sont similaires. Les rapports signal / bruit sont faibles pour les résonances correspondant au Parsol MCX car le taux d'encapsulation du matériau SM-MCX-2 est plus faible que celui du matériau SM-MCX-7.

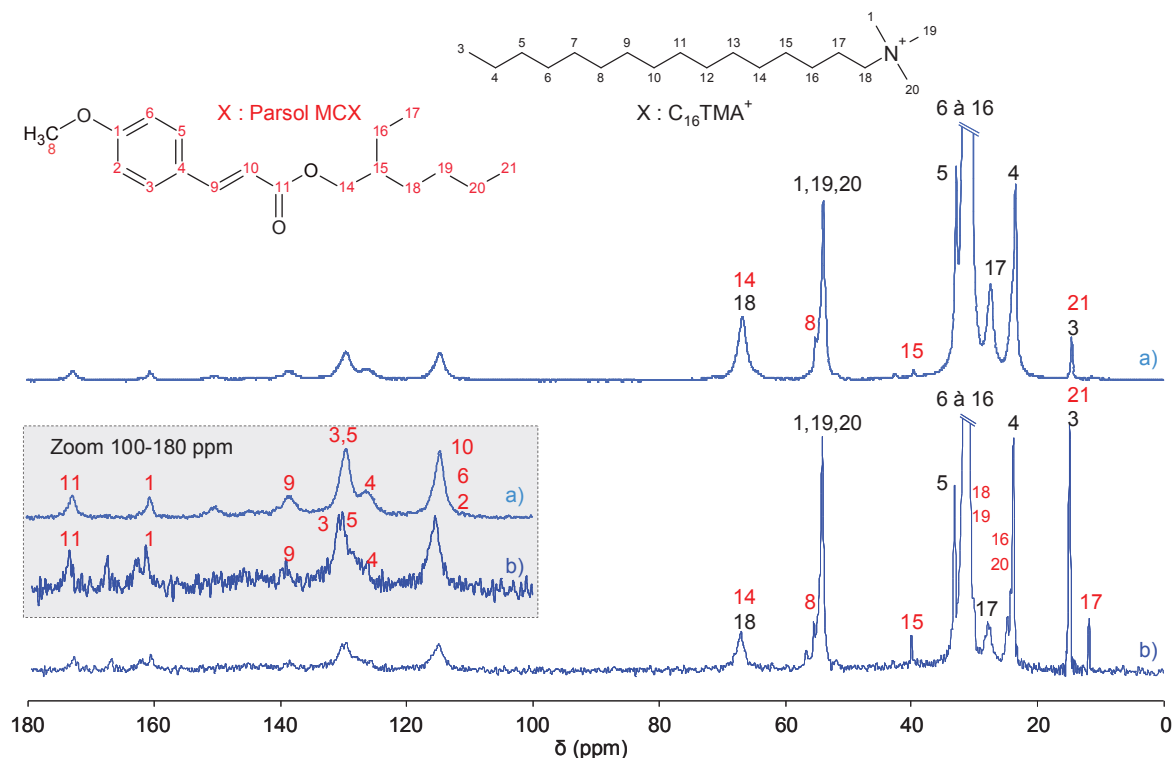


Figure 3-34 : Spectres RMN ^{13}C CPMAS (a) et MAS-Dec (b) du matériau SM-MCX-2

Ces spectres permettent de confirmer que le Parsol MCX et le tensioactif sont bien présents au sein du matériau SM-MCX-2, chaque résonance ayant été attribuée à un atome de carbone d'une des deux molécules. Il est intéressant de constater que les résonances correspondant au Parsol MCX et au tensioactif sont plus larges que sur les spectres de l'échantillon SM-MCX-7 et que la différence entre les spectres CPMAS et MAS-Dec du matériau SM-MCX-2 est beaucoup moins marquée que celle constatée pour l'échantillon SM-MCX-7. Ces différences indiquent que les molécules de Parsol MCX et de tensioactif sont beaucoup moins mobiles dans le matériau SM-MCX-2, présentant un arrangement intermédiaire entre les structures hexagonale et lamellaire, que dans le matériau SM-MCX-7 dont la structure est lamellaire, ce qui est cohérent avec le fait que la stabilité de l'encapsulation en Parsol MCX du matériau SM-MCX-2 est meilleure que celle du matériau SM-MCX-7.

Toutes ces remarques sont également valables pour le matériau SM-MCX-1 car les spectres des échantillons SM-MCX-1 et SM-MCX-2 sont similaires. De ce fait, la diminution de la mobilité du Parsol MCX et du tensioactif est à corréliser avec les différences structurales et texturales observées précédemment. En effet, les analyses effectuées par RMN du solide ont donc permis de constater que la mobilité du Parsol MCX est plus élevée au sein des matériaux présentant un rapport molaire TA / PA faible et donc une structure lamellaire. En revanche, le fait d'augmenter le rapport molaire TA / PA au sein de l'échantillon implique

l'obtention de matériaux présentant une structure hexagonale et permet de diminuer la mobilité du principe actif, ce qui explique la meilleure stabilité de l'encapsulation en filtre UV pour les matériaux présentant un rapport molaire TA / PA élevé.

D- Essais d'optimisation de la stabilité de l'encapsulation

La stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses n'étant pas bonne en milieu lipophile, plusieurs essais préliminaires d'optimisation ont été effectués.

Variation de la longueur de chaîne du tensioactif

Les interactions entre le tensioactif et le filtre UV au sein des silices mésoporeuses jouent un rôle important sur la stabilité de l'encapsulation en principe actif. La longueur de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs de type C_xTMA^+ utilisés pour l'encapsulation *in-situ* de Parsol MCX, et donc le caractère hydrophile de ces tensioactifs, peut avoir une importance sur la nature et l'intensité de ces interactions. L'influence de la taille de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif de type C_xTMA^+ sur la stabilité de l'encapsulation a donc été étudiée.

a- Composition et stabilité de l'encapsulation des silices mésoporeuses

Dans un premier temps, la synthèse du matériau SM-MCX-7, qui a permis d'obtenir le matériau présentant le taux d'encapsulation en Parsol MCX le plus élevé (50 % en masse), a été reproduite selon les mêmes conditions expérimentales mais en utilisant un tensioactif de type C_8TMA^+ . Le matériau obtenu est nommé SM-MCX-7- C_8 . Les deux matériaux ont été synthétisés à partir de milieux réactionnels de même composition massique, à savoir 15 % de tensioactif, 45 % de Parsol MCX et 40 % de silice. Les analyses effectuées par diffraction de rayons X montrent que ces matériaux possèdent une structure lamellaire. Les compositions, rapports molaires TA / PA et pourcentages de relargage après 24h à 45°C en milieu lipophile de ces deux matériaux sont consignées dans le Tableau 3-13.

Matériau		SM-MCX-7	SM-MCX-7-C ₈
Tensioactif		C ₁₆ TMA ⁺	C ₈ TMA ⁺
Composition (% massique)	C _x TMA ⁺	20	15
	Parsol MCX	50	53
	SiO ₂	30	32
Rapport molaire C _x TMA ⁺ / Parsol MCX		0,39	0,47
%relargage Parsol MCX dans le Marcol		89	94

Tableau 3-13 : Composition, rapport TA / PA et pourcentage de relargage en filtre UV après 24h à 45°C en milieu lipophile des matériaux SM-MCX-7 et SM-MCX-7-C₈

Les deux matériaux obtenus présentent des compositions équivalentes en tenant compte de l'incertitude de 5 % qui existe sur chaque pourcentage. Les rapports molaires TA / PA et les pourcentages de relargage en milieu lipophile sont également du même ordre de grandeur, ce qui laisse penser que la longueur de chaîne du tensioactif n'a pas d'influence majeure sur les propriétés du matériau obtenu.

Une différence notable entre ces deux matériaux a néanmoins été constatée lors de tests de stabilité effectués en milieu hydrophile, au sein d'une phase aqueuse à pH = 7. Dans un premier temps, il est nécessaire de souligner que ces tests ont été effectués qualitativement car le Parsol MCX n'est pas soluble en milieu aqueux, ce qui empêche l'acquisition d'une droite d'étalonnage par spectroscopie UV-Visible. Les solutions obtenues après les tests de stabilité ont néanmoins été analysées par spectroscopie UV-Visible, dans le but de déterminer si le filtre UV est relargué en milieu aqueux. Aucun relargage de Parsol MCX en phase aqueuse n'a été relevé lors du test de stabilité du matériau SM-MCX-7, ce qui était attendu en raison du caractère hydrophobe du Parsol MCX. En revanche, un relargage important de Parsol MCX a été constaté pour le matériau SM-MCX-7-C₈, ce qui constitue un résultat plus surprenant car le filtre UV lipophile ne devrait pas avoir d'affinité avec un solvant hydrophile.

Les solutions récupérées après ces tests de stabilité ont également été analysées par spectroscopie RMN ¹H dans le but de déterminer le pourcentage de relargage en tensioactif (§ 2.III.C). Ces analyses ont permis de comprendre la différence de stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX en milieu aqueux pour ces deux matériaux. En effet, elles ont montré la présence de C₈TMA⁺ et l'absence de C₁₆TMA⁺ dans les solutions correspondantes, ce qui permet de supposer que le relargage de Parsol MCX est lié au relargage de tensioactif.

Par conséquent, la différence de stabilité en milieu hydrophile de ces deux matériaux peut être expliquée en comparant le caractère hydrophobe des deux tensioactifs utilisés au cours des synthèses, qui peut être représenté par le coefficient de partage eau / octanol ($K_{o/w}$). Ce coefficient est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau lorsqu'elle est mise en solution dans une solution eau / octanol (50 / 50). Si $K_{o/w}$ est positif et très élevé, la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. De ce fait, le $C_{16}TMA^+$ qui présente un $K_{o/w}$ de 3,2 est une molécule hydrophobe qui n'est pas relarguée au contact d'une phase aqueuse, ce qui explique l'absence de relargage de filtre UV. En revanche, comme le C_8TMA^+ est une molécule hydrophile dont le $K_{o/w}$ est égal à - 0,7, il est relargué en milieu aqueux et entraîne avec lui le Parsol MCX.

L'utilisation d'un tensioactif hydrophile pour l'encapsulation de filtre UV lipophile au sein de silices mésoporeuses entraîne donc un relargage de ce tensioactif lorsque le matériau est dispersé en milieu aqueux. Le Parsol MCX étant encapsulé au sein de la silice mésoporeuse grâce aux interactions qui existent entre le filtre UV et le tensioactif, le relargage de tensioactif implique un relargage de Parsol MCX en milieu aqueux.

Dans le but de déterminer l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs utilisés pour l'encapsulation de Parsol MCX sur la stabilité de l'encapsulation en milieu lipophile, quatre matériaux ont été synthétisés à partir de tensioactifs lipophiles de type C_xTMA^+ ($12 \leq x \leq 22$). Ces tensioactifs présentent des $K_{o/w}$ compris entre 1,2 et 6,9 (Tableau 3-14) et présentent donc un caractère hydrophobe variable. Pour rappel, le Parsol MCX présente un $K_{o/w}$ égal à 5,8.

La synthèse du matériau SM-MCX-2 a été reproduite en utilisant ces tensioactifs. Ce matériau de référence a été choisi car il présente un rapport molaire TA / PA (2,0) relativement élevé, ainsi qu'un des pourcentages de relargage les plus faibles déterminés pour les matériaux SM-MCX-1 à SM-MCX-8 (58 % en masse). De plus, la comparaison entre les matériaux SM-MCX-7 et SM-MCX-7- C_8 a permis de constater que la longueur de chaîne du tensioactif n'a pas d'influence sur la teneur en filtre UV ou sur la stabilité de l'encapsulation en milieu lipophile des matériaux présentant une forte teneur en Parsol MCX et un rapport molaire TA / PA faible. Les matériaux synthétisés seront nommés SM-MCX-2- C_x , x représentant le nombre d'atomes de carbones de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif. Les matériaux ont été synthétisés à partir de milieux réactionnels de même composition massique, à savoir 48 % de tensioactif, 22 % de Parsol MCX et 30 % de silice. Le Tableau 3-14 résume

les compositions, les rapports molaires TA / PA et les pourcentages de relargage après 24h à 45°C en milieu lipophile des matériaux obtenus.

Matériau		SM-MCX-2-C ₁₂	SM-MCX-2-C ₁₆	SM-MCX-2-C ₁₈	SM-MCX-2-C ₂₂
Tensioactif		C ₁₂ TMA ⁺	C ₁₆ TMA ⁺	C ₁₈ TMA ⁺	C ₂₂ TMA ⁺
K _{o/w}		1,2	3,2	4,9	6,9
Composition (% massique)	C _x TMA ⁺	31	43	41	30
	Parsol MCX	34	22	26	19
	SiO ₂	41	35	33	51
Rapport molaire C ₁₆ TMA ⁺ / Parsol MCX		1,15	2,00	1,47	1,28
%relargage Parsol MCX		63	58	39	20

Tableau 3-14 : K_{o/w} des tensioactifs de type C_xTMA⁺ (12 ≤ x ≤ 22). Composition, rapport TA / PA et pourcentage de relargage en filtre UV après 24h à 45°C en milieu lipophile des matériaux SM-MCX-2-C_x

Ces résultats montrent que, malgré le fait que la composition massique du milieu réactionnel soit identique et que les rapports molaires TA / PA sont proches pour tous les matériaux synthétisés, les compositions massiques de ces échantillons sont différentes. D'une part, le pourcentage de tensioactif encapsulé est systématiquement inférieur à celui présent dans le milieu de synthèse (48 % en masse), ce qui indique qu'une partie du tensioactif est restée en solution. D'autre part, le taux d'encapsulation en filtre UV semble avoir tendance à diminuer lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif augmente : un taux d'encapsulation de 34 % est obtenu pour le matériau synthétisé à partir de C₁₂TMA⁺ alors que la même synthèse réalisée à partir de C₂₂TMA⁺ ne permet d'obtenir un taux d'encapsulation qui n'est que de 19 %. La diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif semble donc permettre d'augmenter le taux d'encapsulation en Parsol MCX, ce qui pourrait indiquer que le principe actif a des difficultés à se placer au sein des micelles formées par des tensioactifs dont les masses sont les plus élevées. En effet, malgré le fait que les K_{o/w} des tensioactifs présentant les chaînes les plus longues soient plus proches de celui du Parsol MCX, la masse de ces tensioactifs est trop élevée pour pouvoir encapsuler une grande quantité de filtre UV.

En outre, la stabilité de l'encapsulation en Parsol MCX de ces matériaux a également été déterminée. L'évolution des pourcentages de relargage en fonction de la taille des tensioactifs est représentée sur la Figure 3-35.

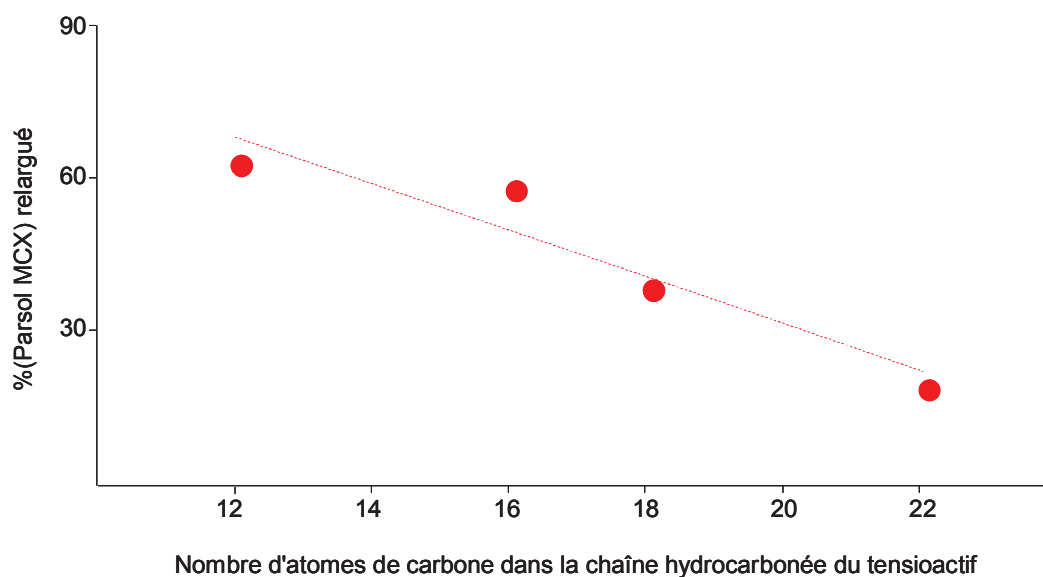


Figure 3-35 : Evolution du pourcentage de relargage en Parsol MCX des matériaux SM-MCX-2-C_x en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif

La variation de la longueur de chaîne du tensioactif a une influence significative sur la stabilité de l'encapsulation des matériaux. En effet, plus le tensioactif est long, plus le relargage est faible, et donc meilleure semble être la stabilité de l'encapsulation. Par exemple, le pourcentage de relargage passe de 75 % en masse pour le matériau synthétisé à partir de C₁₂TMA⁺, à 24 % en masse pour le matériau synthétisé à partir de C₂₂TMA⁺. Toutefois, le seul matériau subissant un relargage de filtre UV significativement inférieur à 50 % (SM-MCX-2-C₂₂) présente un taux d'encapsulation de 19 %, ce qui est trop faible pour répondre aux attentes exprimées par le cahier des charges.

L'étude de l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif sur l'encapsulation de Parsol MCX a donc permis de montrer que plus la chaîne du tensioactif est grande, plus le taux d'encapsulation est faible, mais meilleure est la stabilité de l'encapsulation. Un compromis semble donc devoir être trouvé entre taux d'encapsulation et stabilité de l'encapsulation.

Dans le but d'approfondir l'étude de ces matériaux et ainsi de déterminer les causes du relargage de principe actif en milieu solvant, la caractérisation physico-chimique de ces échantillons a été effectuée.

b- Caractérisation physico-chimiques des silices mésoporeuses

✓ Structuration des matériaux : diffraction de Rayons X (DRX)

L'ordre structural des matériaux SM-MCX-2-C_x a été évalué par Diffraction de Rayons X (DRX). La Figure 3-36 représente les diffractogrammes obtenus pour ces matériaux.

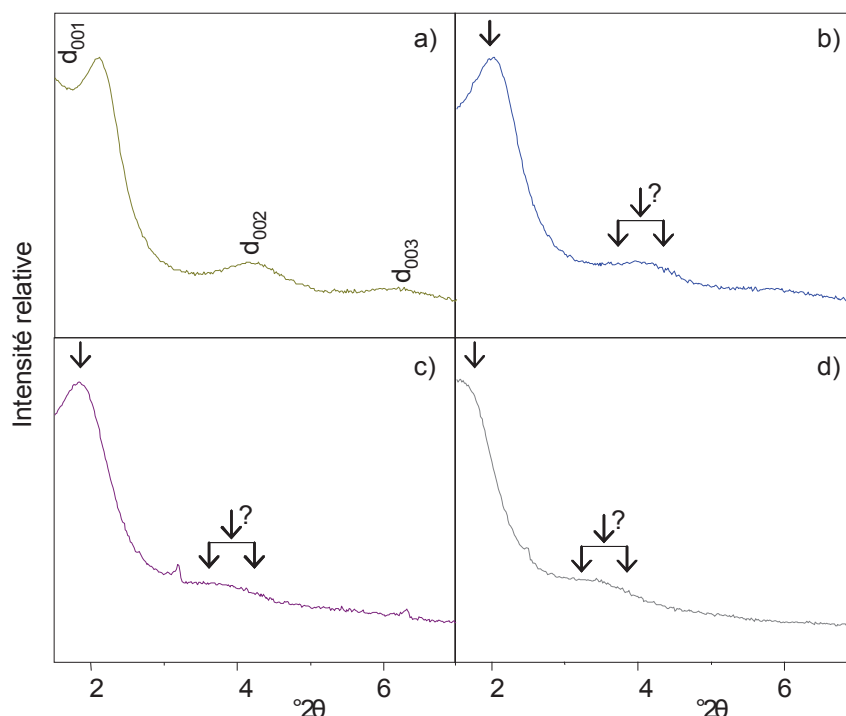


Figure 3-36 : Diffractogrammes de Rayons X obtenus pour les matériaux SM-MCX-2-C₁₂ (a), SM-MCX-2-C₁₆ (b), SM-MCX-2-C₁₈ (c) et SM-MCX-2-C₂₂ (d)

Ces diffractogrammes montrent que la structuration des matériaux diffère selon longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé lors de la synthèse. En effet, le matériau synthétisé avec le tensioactif dont la chaîne hydrocarbonée est la plus courte (C₁₂TMA⁺) s'organise en structure lamellaire (Figure 3-36a), alors que les diffractogrammes des matériaux contenant des tensioactifs à chaînes hydrocarbonées plus longues (C_xTMA⁺, 16 < x < 22) semblent être intermédiaire entre deux types de diffractogrammes caractéristiques des structures hexagonale et lamellaire (Figure 3-36 b, c et d).

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment, qui montrent que les matériaux présentant une teneur en Parsol MCX élevée possèdent une structure lamellaire. En effet, le matériau SM-MCX-2-C₁₂, qui possède le taux d'encapsulation le plus élevé (34 % en masse), présente une structure lamellaire. Plus le taux d'encapsulation diminue, plus le diffractogramme des échantillons s'approche de celui obtenu dans le cas de matériaux présentant une structure hexagonale, comme constaté auparavant.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de la stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX sont également cohérents avec les diffractogrammes obtenus. En effet, il a été constaté précédemment que cette stabilité est moins bonne lorsque le matériau est organisé en structure lamellaire. Or, le matériau SM-MCX-2-C₁₂, seul échantillon parmi les quatre étudiés dont la structure est purement lamellaire, possède la moins bonne stabilité de l'encapsulation.

En outre, les distances calculées à partir de la position du premier pic de diffraction présent sur les diffractogrammes de ces quatre échantillons varient. Elles sont respectivement égales à 40,8 Å, 43,9 Å, 46,9 Å, et 51,1 Å pour les matériaux SM-MCX-2-C₁₂, SM-MCX-2-C₁₆, SM-MCX-2-C₁₈ et SM-MCX-2-C₂₂. Cette distance semble donc augmenter lorsque la taille de la chaîne du tensioactif employé au cours de la synthèse augmente.

✓ Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote a été utilisée pour déterminer la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que le diamètre des pores des matériaux étudiés. Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenus pour les échantillons SM-MCX-2-C₁₂, SM-MCX-2-C₁₈ et SM-MCX-2-C₂₂ sont similaires à celles obtenus dans le cas du matériau SM-MCX-2-C₁₆, visibles sur la Figure 3-26. En revanche, la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux de ces matériaux varient. Ils sont consignés dans le Tableau 3-15, accompagnés de la teneur en Parsol MCX pour chaque échantillon.

Matériau	SM-MCX-2-C ₁₂	SM-MCX-2-C ₁₆	SM-MCX-2-C ₁₈	SM-MCX-2-C ₂₂
% (Parsol MCX)	34	22	26	19
Traitement	Calcination			
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	1035	879	775	746
V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	0,72	0,54	0,51	0,50
d _{pores} (nm)	2,2	2,7	2,9	3,5

Tableau 3-15 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux SM-MCX-2-C₁₂, SM-MCX-2-C₁₆, SM-MCX-2-C₁₈ et SM-MCX-2-C₂₂

Le Tableau 3-15 montre la variation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé au cours de la synthèse ne semble pas avoir d'influence significative sur le volume poreux des matériaux présentant un arrangement intermédiaire entre les structures lamellaires et hexagonales (x = 16, 18, 22). Le volume poreux du matériau présentant une structure lamellaire (SM-MCX-2-C₁₂) est légèrement plus élevé.

En revanche, la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé au cours de la synthèse semble entraîner une augmentation de la surface spécifique du matériau obtenu, contrairement à ce qui est exposé dans la littérature.^{14,34} Cette tendance peut cependant être expliquée en observant les taux d'encapsulation en Parsol MCX des matériaux. En effet, plus le pourcentage de filtre UV encapsulé est élevé, plus la surface spécifique et le volume poreux des matériaux correspondants ont tendance à augmenter. La diminution de la taille de la chaîne hydrocarbonée, qui implique une augmentation du taux d'encapsulation en filtre UV, entraîne donc également une augmentation de la surface spécifique.

En outre, l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif implique une augmentation de la taille des pores du matériau, conformément à ce qui est mentionné dans la littérature.^{14,35}

✓ Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux de référence SM-MCX-2-C₁₂, SM-MCX-2-C₁₆, SM-MCX-2-C₁₈ et SM-MCX-2-C₂₂ a été observée par Microscopie électronique à Balayage (MEB). La Figure 3-37 représente les clichés MEB obtenus.

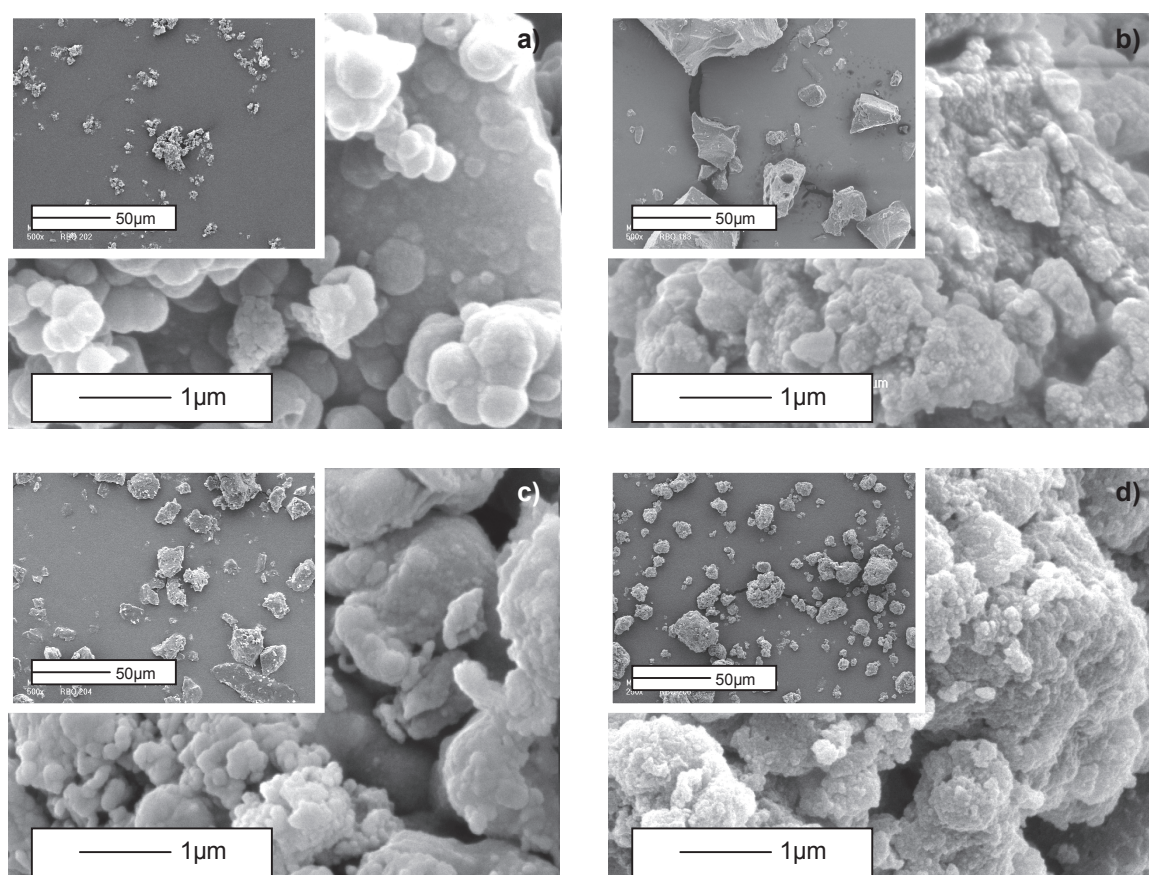


Figure 3-37 : Clichés MEB des matériaux SM-MCX-2-C₁₂ (a), SM-MCX-2-C₁₆ (b), SM-MCX-2-C₁₈ (c) et SM-MCX-2-C₂₂ (d) (grossissements 500× et 16000×)

Les matériaux obtenus se présentent sous la forme d'agglomérats, de tailles comprises entre 5 et 50 μm . Ces agglomérats sont constitués de petites sphères dont la taille varie en fonction du tensioactif employé au cours de la synthèse. En effet, plus la longueur de la chaîne hydrocarbonée composant le matériau est élevée, plus la taille des particules élémentaires semble être faible. Ce phénomène peut être expliqué de la même façon que lors des caractérisations effectuées par manométrie d'adsorption d'azote. La diminution de la taille des particules ne serait alors pas due à la variation de la taille des tensioactifs composant le matériau, mais plutôt à la teneur en Parsol MCX du matériau correspondant. Étant donné que la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif implique une augmentation du taux d'encapsulation en filtre UV, l'augmentation de la taille des particules élémentaires serait alors liée à l'augmentation du taux d'encapsulation en principe actif des matériaux correspondants et non à la longueur de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs.

c- Conclusion

La variation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé au cours de la synthèse de silices mésoporeuses contenant du Parsol MCX a différents effets sur les propriétés des matériaux.

En ce qui concerne le taux d'encapsulation en Parsol MCX, il a été montré que la diminution de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif permet d'augmenter le taux d'encapsulation en filtre UV.

Les caractérisations physico-chimiques ont permis de constater que le matériau présentant la teneur en Parsol MCX la plus élevée, et donc synthétisé à partir du tensioactif le plus court, s'organise en structure lamellaire. En outre, plus le taux d'encapsulation diminue, plus le diffractogramme des échantillons s'approche de celui obtenu dans le cas de matériaux de type MCM-41 présentant une symétrie hexagonale.

La stabilité de l'encapsulation est également gouvernée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé au cours de la synthèse. Dans un premier temps, il a été établi qu'il est nécessaire d'utiliser un tensioactif lipophile ($K_{o/w} > 0$, donc $x > 8$ pour un tensioactif de type C_xTMA^+) pour éviter le relargage de tensioactif et de filtre UV en milieu hydrophile. Dans un second temps, l'étude de l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif sur la stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX en milieu lipophile a permis de montrer que plus la chaîne hydrocarbonée du tensioactif est grande, meilleure est la stabilité de l'encapsulation.

En conclusion, le matériau synthétisé avec un tensioactif de type $C_{12}TMA^+$, qui présente le taux d'encapsulation le plus élevé mais la moins bonne stabilité de l'encapsulation, s'organise en structure lamellaire. L'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif employé au cours de la synthèse conduit à une diminution du taux d'encapsulation en Parsol MCX et à une amélioration de la stabilité de l'encapsulation, qui est probablement dû à la formation d'un matériau dont la structure a tendance à devenir hexagonale.

E- Conclusion sur l'encapsulation de Parsol MCX

L'encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses selon la voie *in-situ* a permis d'obtenir des matériaux contenant jusqu'à 50 % de filtre UV. Ces matériaux se présentent sous la forme de poudres blanches agréables au toucher. Toutes ces propriétés sont conformes au cahier des charges.

Les caractérisations physico-chimiques ont permis de montrer que l'augmentation de la teneur en filtre UV au sein du matériau implique une variation de la structure du matériau. En effet, les matériaux de référence synthétisés sans Parsol MCX présentent des structures de type MCM-41, alors que l'ajout croissant de filtre UV au milieu réactionnel implique une réorganisation progressive du matériau synthétisé qui tend vers une structure lamellaire. Plus la quantité de Parsol MCX introduite est élevée, plus le rapport TA / PA est faible et plus la structure du matériau tend vers une structure lamellaire, qui est obtenue pour des matériaux dont les taux d'encapsulation sont supérieurs à environ 25 % en masse.

La stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses n'est pas bonne. En effet, lorsque le rapport molaire TA / PA du matériau est inférieur à 1, le pourcentage de relargage est très élevé ($70 < \% < 90$ en masse). De plus, même pour des matériaux ayant des rapports molaires TA / PA largement supérieur à 1, le pourcentage de relargage n'est jamais inférieur à 50 % en masse. L'organisation du matériau semble jouer un rôle dans la stabilité de l'encapsulation en filtre UV. En effet, un matériau présentant une structure hexagonale semble être plus stable qu'un matériau présentant une structure lamellaire.

Les caractérisations effectuées par RMN du solide sur ces différents types de matériaux ont permis de démontrer que le Parsol MCX et le $C_{16}TMA^+$ présents au sein des silices mésoporeuses sont mobiles, en particulier lorsque la structure du matériau est lamellaire. Ces résultats sont à corrélérer avec la mauvaise stabilité de l'encapsulation en filtre UV.

L'étude de l'influence de la variation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs de type C_xTMA^+ sur les propriétés des matériaux a permis de montrer que la diminution de la longueur de cette chaîne conduit à une augmentation de la teneur en Parsol MCX de l'échantillon et à une dégradation de la stabilité de l'encapsulation, ce qui est probablement dû au fait que les matériaux à forte teneur en Parsol MCX possèdent une structure lamellaire.

En conclusion, aucun des matériaux obtenus ne présentent simultanément un taux d'encapsulation élevé et une bonne stabilité de l'encapsulation, ce qui implique qu'ils ne peuvent pas être retenus en vue d'une éventuelle industrialisation.

III- Conclusion sur l'encapsulation de filtres UV

L'étude de l'encapsulation *in-situ* de filtres UV au sein de silices mésoporeuses a permis de montrer que la présence de principe actif au sein du milieu réactionnel a une influence sur la structure et la texture des matériaux obtenus, probablement due aux interactions entre les molécules de filtre UV, les espèces de silicate et les molécules de tensioactif dans le milieu de synthèse. En effet, l'organisation poreuse, l'ordre structural et la morphologie des particules diffèrent significativement par rapport aux silices mésoporeuses de référence de type MCM-41, synthétisées sans introduction de principe actif dans le milieu réactionnel.

Les travaux effectués sur l'encapsulation de Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses ont abouti à l'obtention de matériaux présentant différentes structures suivant la quantité de filtre UV lipophile incorporé. Une faible teneur en principe actif conduit à des matériaux présentant une structure hexagonale, alors que les matériaux présentant un taux d'encapsulation élevé s'organisent en structure lamellaire. Indépendamment de la teneur en Parsol MCX, les matériaux se présentent toujours sous la forme de poudres blanches et agréables au toucher. Le taux d'encapsulation en filtre UV peut atteindre 50 % en masse, ce qui correspond aux attentes exprimées par le cahier des charges. En revanche, la stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX en milieu lipophile n'est pas bonne, une quantité importante de filtre UV étant relarguée en milieu solvant. Cette quantité varie néanmoins suivant la teneur en principe actif et donc selon la structure du matériau. En effet, les matériaux contenant une faible teneur en Parsol MCX, qui s'arrangent en structure hexagonale, sont

ceux qui subissent le relargage le plus faible, alors que les matériaux les plus chargés en Parsol MCX, dont la structure est lamellaire, présentent une moins bonne stabilité de l'encapsulation. L'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé pour encapsuler le Parsol MCX au sein de silices mésoporeuses permet d'améliorer la stabilité de l'encapsulation, mais implique une diminution du taux d'encapsulation en filtre UV, ce qui n'est pas souhaitable. Une bonne stabilité de l'encapsulation de Parsol MCX en milieu lipophile ne peut donc pas être atteinte pour des matériaux présentant un taux d'encapsulation en filtre UV suffisamment élevé pour être utilisés industriellement. L'objectif principal du travail, qui est d'empêcher le contact entre les filtres UV et la peau du consommateur en toutes circonstances, n'est donc pas totalement atteint dans le cas de l'étude de l'encapsulation de filtre UV lipophile. En effet, un relargage important en milieu solvant du Parsol MCX incorporé au sein de silices mésoporeuses ne peut pas garantir l'encapsulation permanente au sein de la gangue protectrice.

L'étude de l'encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses a permis d'obtenir des matériaux présentant une mésoporosité bimodale désordonnée, dans laquelle les molécules de principe actif et de tensioactif subissent de fortes interactions, qui sont différentes selon la localisation des composants organiques. En effet, les pores les plus gros sont remplis d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Parsol HS solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits contiennent des molécules de Parsol HS et de tensioactif isolées. Des matériaux se présentant sous la forme de poudres blanches, agréables au toucher et contenant jusqu'à 35 % de Parsol HS encapsulé ont été synthétisés. De plus, la stabilité de l'encapsulation en Parsol HS est excellente en milieu lipophile, mais est également bonne en milieu hydrophile à condition que le rapport molaire TA / PA du matériau soit supérieur ou égal à 1. Cette stabilité remarquable peut être expliquée grâce aux interactions fortes et multiples entre le Parsol HS, le tensioactif et la silice qui ont été mises en évidence lors des caractérisations effectuées par spectroscopie RMN des matériaux solides.

Les bons résultats obtenus lors de l'encapsulation du filtre UV hydrophile au sein de silices mésoporeuses nous ont amené à poursuivre ce travail de thèse par l'étude d'autres types de principes actifs hydrophiles utilisés dans l'industrie cosmétique : les colorants.

Références bibliographiques du Chapitre 3

- ¹ Hayden, G.C.; Roberts, M.S.; Benson, H.A.E. *Aust. N.Z. J. Med.*, 1998, 28, 639.
- ² Green, A.; Williams, G.; Neale, R.; Hart, V.; Leslie, D.; Parsons, P.; Marks, G.C.; Gaffney, P.; Battistutta, D.; Frost, C.; Lang, C.; Russel, A. *Lancet*, 1999, 354, 723.
- ³ Inbaraj, J.J.; Bilski, P.; Chignell, C.F. *Photochem. Photobiol.*, 2002, 75, 107.
- ⁴ Broadbent, J.K.; Martincigh, B.S.; Raynor, M.W.; Sallter, L.F.; Moulder, R. ; Sjoberg, P.; Markides, K.E. *J. Chromatogr. A*, 1996, 732, 101.
- ⁵ Perioli, L. Ambrogio, V.; Rossi, C.; Latterini, L.; Nocchetti, M.; Costantino, U. *J.Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1079-1086.
- ⁶ Scalia, S.; Molinari, A.; Casolari, A.; Maldotti, A. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2004, 22, 241.
- ⁷ <http://www.molinspiration.com>
- ⁸ Voegtlin A.C.; Matijasic A.; Patarin J.; Sauerland C.; Grillet Y.; Huve L. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 137.
- ⁹ Siemer, E. *Sunscreening preparation, Cosmet. Toil.* Ellis Horwood, New York, 1991, 99.
- ¹⁰ Johncock, W. *Sunscreen interactions in formulations, Cosmet. Toil.* 1999, 114, 75.
- ¹¹ Gaslain, F.; Stage Post-Doctoral effectué au sein de l'équipe MPC de l'IS2M, 2006.
- ¹² Marx, N.; Stage de Master 2 effectué au sein de l'équipe MPC de l'IS2M, 2006.
- ¹³ Scientific Committee on Consumer Products (SCCP). *Opinion on alkyl (C₁₆, C₁₈, C₂₂) trimethylammonium chloride*. Colipa n°P72.
- ¹⁴ Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- ¹⁵ Horbaschek, K.; Hoffmann, H. ; Thunig, C. J. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1998, 206, 439.
- ¹⁶ Gräbner, D.; Zhai, L.; Talmon, Y. et al *J. Phys. Chem.*, 2008, 112, 2901.
- ¹⁷ Scalia, S.; Molinari, A.; Casolari, A.; Maldotti, A. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2004, 22, 241.
- ¹⁸ Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- ¹⁹ Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; LeCalvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40, 70.
- ²⁰ Babonneau, F.; Yeung, L.; Steunou, N.; Gervais, C.; Ramila, A.; Vallet-Regi, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 31, 219.

- ²¹ Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaum, A. *Clarendon Press, Oxford*, 1997.
- ²² Bae, Y.K.; Han, O.C. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2007, 106, 304.
- ²³ Gavin Tsai, H.H.; Jheng, G.L.; Kao, H.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 11566.
- ²⁴ National Institute of Health Consens Statement Online, Sunlight, Ultraviolet Radiation and the Skin, 1989, 7, 1.
- ²⁵ Hochberg, M.; Enk, C.D. *Photochem. Photobiol.*, 1999, 70, 766.
- ²⁶ Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.*, 1996, 1367.
- ²⁷ Ohkubo, T.; Ogura, T.; Sakai, H.; Abe, M. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, 312, 42.
- ²⁸ Israëlachvili, J.N.; Mitchell, D. J.; Niham, B. W. *Faraday Trans. II*, 1976, 72, 1525.
- ²⁹ Fennel Evans, D.; Wennerstrom, H. *The Colloidal Domain, Advances in Interfacial Engineering Series*, VCH Publ., USA, 1994.
- ³⁰ Mitchell, D.J.; Niham, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 43, 426.
- ³¹ Dai, L.R.; Wang, T.W.; Bu, L.T.; Chen, G. *Colloid Surface A*, 2001, 181, 151.
- ³² Ottaviani, M.F. Moscatelli, A. Desplantier-Giscard, D. Di Renzo, F. Kooyman, P.J. Alonso, B. Galarneau A. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 12123.
- ³³ Azais, T.; Hartmeyer, G.; Quignard, S.; Laurent, G. Babonneau, F. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 8884.
- ³⁴ Kruk, M.; Jaroniec, M. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 583.
- ³⁵ Kresge C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C. *Nature*, 1992, 359, 710.

Chapitre 4 : Encapsulation de colorants synthétiques au sein de silices mésoporeuses

I. Encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses 138

A- Présentation du colorant	138
B- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation des matériaux contenant du Red 33	142
1- Aspect et composition des matériaux contenant du Red 33	142
2- Stabilité de l'encapsulation des matériaux contenant du Red 33	144
C- Propriétés physico-chimiques générales	149
1- Structure : Diffraction de rayons X	149
2- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	151
3- Morphologie : Microscopie Électronique	154
D- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse.....	157
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	157
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	158
3- Confirmation de l'intégrité des composants : RMN du ^1H	161
4- Localisation du colorant : Corrélations Homo- et Hétéro- nucléaires.....	163
E- Conclusion sur l'encapsulation de Red 33	167

II- Encapsulation d'autres colorants synthétiques 169

A- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation.....	169
1- Encapsulation de Red 28.....	171
2- Encapsulation de Yellow 5	173
3- Encapsulation de Yellow 6	175
4- Propriétés de ces matériaux.....	177
a- Aspect, couleur et composition des matériaux.....	177
b- Stabilité de l'encapsulation en milieu solvant.....	177
5- Cas de l'encapsulation de Blue 1.....	182
B- Propriétés physico-chimiques générales	187
1- Structure : Diffraction de rayons X	187
2- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote	189
3- Morphologie : Microscopie Électronique	191
C- Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire	194
1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si	194
2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C	196

III- Conclusion sur l'encapsulation de colorants synthétiques 201

Références bibliographiques du Chapitre 4..... 203

Dans l'industrie cosmétique, la coloration des formulations est actuellement apportée par l'utilisation de pigments, qui sont des matières colorantes insolubles en milieu aqueux. La plupart de ces pigments sont des laques constituées de colorants organiques adsorbés sur un substrat (alumine...) à l'aide d'un agent précipitant (cation Al^{3+} , Ca^{2+} ...). Cependant, le fait que ces molécules organiques ne soient qu'adsorbées en surface de la matrice implique des problèmes de relargage en milieu solvant et de contact potentiel avec la peau qui ne sont pas souhaités car les molécules de principe actif ne doivent pas être à même de pénétrer au sein du corps du consommateur de façon à éviter tout problème lié à leur éventuelle toxicité. L'encapsulation de colorants au sein des pores de silices mésoporeuses peut permettre d'éviter tout contact entre le principe actif et la peau du consommateur. En effet, la matrice silicique permet de former une barrière protectrice permanente si aucun relargage n'est constaté en milieu solvant.

L'étude de l'encapsulation de filtre UV hydrophile (Parsol HS) au sein de silices mésoporeuses ayant permis d'obtenir des matériaux présentant des propriétés intéressantes (voir Chapitre 3), une partie de la thèse a été consacrée à l'étude de l'encapsulation au sein de silices mésoporeuses d'un colorant hydrosoluble fréquemment utilisé dans l'industrie cosmétique : le Red 33. Les travaux effectués ayant permis d'obtenir des résultats encourageants, des essais préliminaires d'encapsulation d'autres types de colorants au sein de matrices siliciques ont également été entrepris. Ces colorants sont le Red 28, le Yellow 5, le Yellow 6 et le Blue 1. Les résultats obtenus pour l'ensemble de ces colorants sont exposés dans ce chapitre.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est donc de caractériser les matériaux obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* de colorants synthétiques au sein de silices mésoporeuses. Les modes opératoires Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ (cf. § 2.II.A) ont été utilisés pour encapsuler chaque colorant. Toutes ces synthèses ont été effectuées en introduisant dans le milieu réactionnel des pourcentages massiques équivalents à 40 % de $\text{C}_{16}\text{TMACl}$, 25 % de colorant et 35 % de silice, ce qui correspond à une composition molaire du gel de :



avec $x = 0,091 ; 0,052 ; 0,080 ; 0,095$ et $0,054$ respectivement pour le Red 33, le Red 28, le Yellow 5, le Yellow 6 et le Blue 1.

Cette composition a été choisie d'une part dans le but d'obtenir un matériau présentant un taux d'encapsulation équivalent à 25 % en masse de colorant, qui correspond à la teneur en

colorant des laques de référence actuellement utilisées dans l'industrie cosmétique. D'autre part, le rapport molaire tensioactif / silice employé correspond à celui utilisé dans le mode opératoire Voegtlin permettant d'obtenir des silices mésoporeuses organisées de type MCM-41. De plus, les rapports molaires tensioactif / colorant sont supérieurs à 1, ce qui devrait permettre d'atteindre une bonne stabilité de l'encapsulation d'après les études réalisées sur l'encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses.

Les synthèses ont été réalisées avec (protocole Voegtlin₉₀) ou sans (protocole Voegtlin₂₀) étape de vieillissement, qui permet en théorie d'améliorer le degré de condensation de la silice¹ et ainsi sa stabilité dans le temps, de façon à déterminer si elle peut avoir une influence sur les propriétés optiques des matériaux, ainsi que sur la stabilité de l'encapsulation de colorant.

Les échantillons obtenus ont été comparés à deux types de matériaux de référence. Dans un premier temps, il est nécessaire de rappeler que le but de ce travail est d'obtenir des silices mésoporeuses présentant une couleur identique à celles de laques de référence, tout en améliorant la stabilité de l'encapsulation de principe actif au sein d'une phase aqueuse ou d'une huile minérale. Les couleurs des matériaux synthétisés, leur taux d'encapsulation en principe actif et la stabilité de l'encapsulation de colorant au sein de différents solvants ont donc été comparés à ceux de ces laques de référence. Dans un second temps, les propriétés physico-chimiques de ces échantillons ont été comparées à celles des matériaux synthétisés sans colorant selon les mêmes protocoles, de façon à déterminer l'influence de la présence de colorant sur ces propriétés.

I. Encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses

A- Présentation du colorant

Le Red 33 est un colorant azoïque hydrosoluble couramment utilisé dans l'industrie cosmétique. Les colorants azoïques sont constitués de deux noyaux aromatiques pouvant être substitués de différentes manières et reliés par un pont azoïque de type $-N=N-$.² Ce groupe fonctionnel permet une conjugaison électronique des électrons π très étendue et par conséquent une forte absorption de la lumière dans la région visible du spectre électromagnétique.³ De plus, la molécule de Red 33 est plane, ce qui contribue à la forte absorption en favorisant la délocalisation électronique.

Le Red 33, comme la plupart des colorants de cette famille, présente un groupement hydroxyle substitué dans ce cas en ortho du groupement azoïque, ce qui donne lieu à la

coexistence de deux formes tautomères distinctes qui sont appelées "azoïque" (Figure 4-1a) ou "hydrazone" (Figure 4-1b).^{4,5,6} Ce genre d'équilibre est possible grâce au proton labile du groupement hydroxyle qui est capable de se lier avec un atome d'azote du groupement azoïque (Figure 4-1a).⁷ Les structures chimiques des deux formes tautomères correspondant à la molécule de Red 33 sont illustrées sur la Figure 4-1.

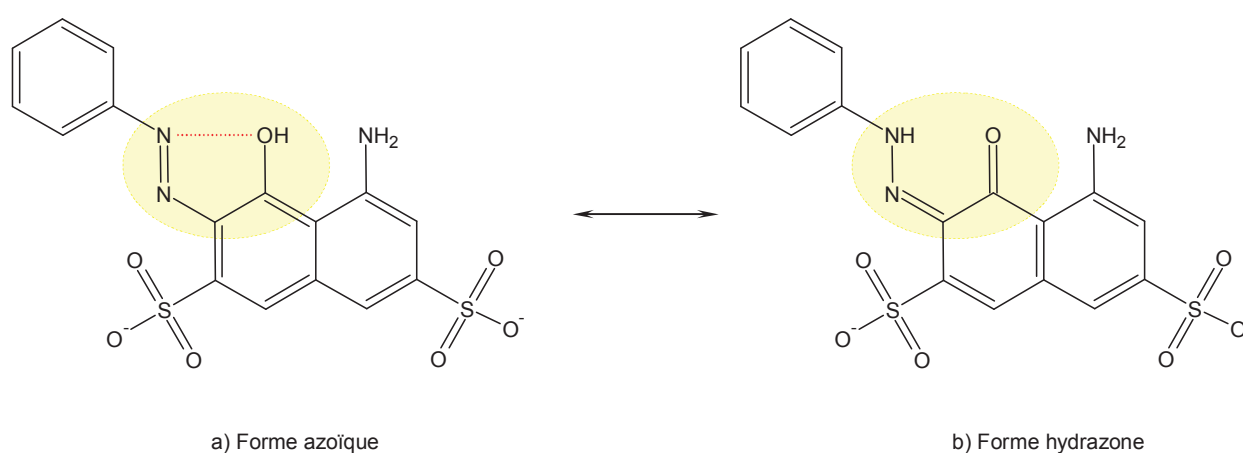


Figure 4-1 : Structures des deux formes tautomères du Red 33

Une bonne connaissance de la structure du colorant est nécessaire pour comprendre ses propriétés chimiques, sa réactivité, son mécanisme de dégradation, etc...⁸ Du point de vue de l'encapsulation, les possibles interactions entre les constituants du matériau seront donc étroitement liées à la structure de la molécule de colorant encapsulé.

Dans le but de déterminer quelle est la forme tautomère majoritaire du Red 33, le colorant pur a été analysé par RMN du ^{13}C en utilisant la technique de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CPMAS, cf. § 2.III.G).

Afin de pouvoir distinguer les carbones quaternaires des carbones de type -CH- et ainsi de faciliter l'attribution des résonances, des analyses RMN ^1H - ^{13}C CPMAS avec déphasage dipolaire ont également été réalisées dans le but de supprimer les résonances correspondant aux atomes de type -CH-. La Figure 4-2 montre les spectres obtenus. L'attribution des résonances aux différents carbones a été réalisée grâce à l'estimation des déplacements chimiques effectuée à partir du logiciel ACDLab selon la numérotation des atomes de carbone de la molécule de Red 33 donnée en insert dans la Figure 4-2.

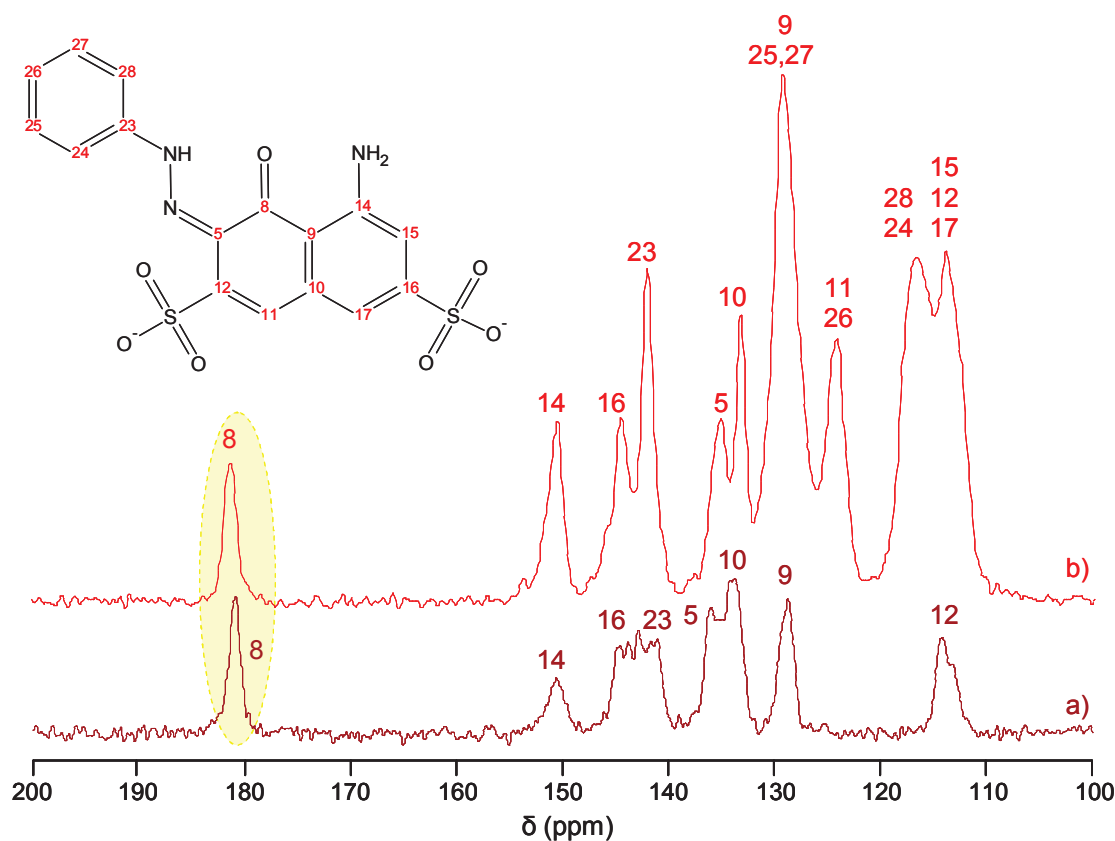


Figure 4-2 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Red 33 pur, avec (a) et sans (b) déphasage dipolaire

Ce spectre RMN indique que la molécule de Red 33 se présente majoritairement sous la forme tautomère hydrazone (insert de la Figure 4-2). En effet, toutes les résonances présentes sur le spectre RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Red 33 pur ont pu être attribuées grâce à la simulation effectuée à partir de cette forme tautomère. En particulier, la résonance à 182 ppm correspondant au carbone C8 permet d'affirmer qu'un groupement carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$) est présent au sein de la structure, ce qui n'est le cas que pour la forme tautomère hydrazone. De plus, les analyses RMN ^1H et ^{13}C effectuées en milieu liquide après avoir dissout ce colorant dans de l'eau deutérée (D_2O) ont également montré la prédominance de la forme hydrazone en solution.

Dans le but de confirmer cette hypothèse, une analyse du Red 33 pur par RMN du ^{15}N a également été réalisée. En effet, l'environnement immédiat des atomes d'azote est différent selon que la molécule se présente sous la forme azoïque ou hydrazone. La Figure 4-3 représente le spectre obtenu. Les déplacements chimiques correspondants aux atomes d'azote de la molécule sous forme hydrazone, estimés grâce au logiciel ACDLab, sont également indiqués sur cette Figure.

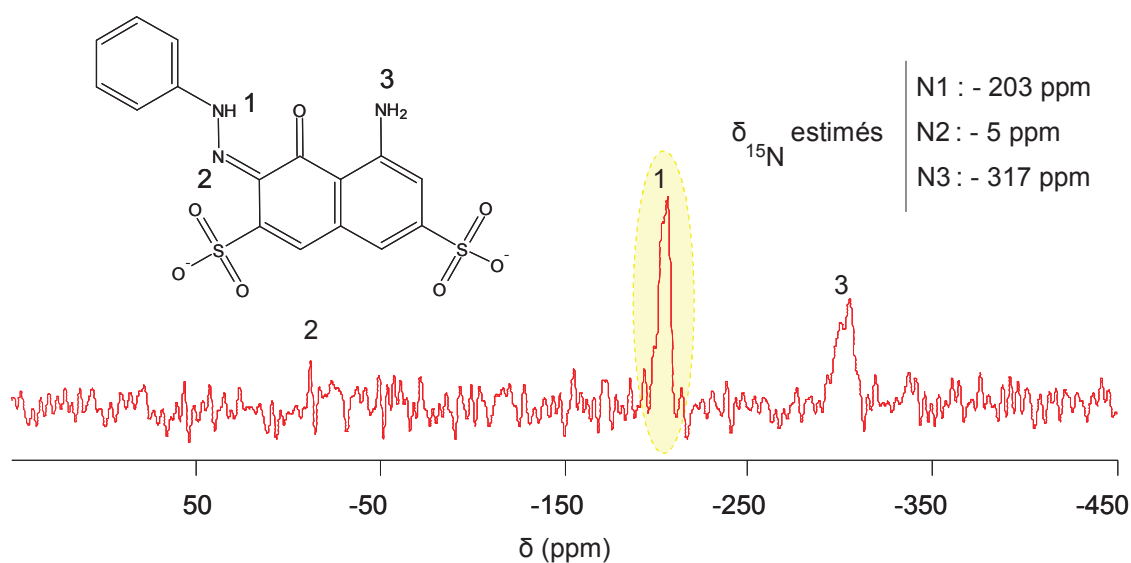


Figure 4-3 : Spectres RMN ^1H - ^{15}N CPMAS du Red 33 pur

Ce spectre permet de confirmer que la molécule de Red 33 se présente sous la forme hydrazone, en particulier grâce à la présence de la résonance caractéristique d'une espèce -NH- vers - 205 ppm. La résonance notée 2 correspondant à l'atome d'azote appelé "N2" n'est pas clairement visible sur le spectre, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'acquisition a été effectuée grâce à la polarisation croisée CPMAS qui peut sous estimer les azotes sans hydrogène dans leur voisinage immédiat. Dans ce cas, l'utilisation d'un temps de contact plus long aurait peut être permis de visualiser l'atome d'azote appelé "N2".

Les caractérisations effectuées sur le Red 33 pur permettent d'affirmer que ce colorant se présente sous la forme tautomère hydrazone, qu'il soit sous forme solide ou dissout en milieu liquide. Cependant, bien que plusieurs colorants de ce type se présentent sous forme hydrazone,^{3,8} cette forme tautomère n'est habituellement pas utilisée pour décrire les colorants azoïques. Par exemple, dans le cas du Red 33, le fournisseur indique la forme azoïque sur la "fiche produit" du colorant malgré le fait qu'il se présente sous la forme hydrazone.

B- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation des matériaux contenant du Red 33

Ce paragraphe est consacré à la description de l'aspect des échantillons obtenus lors de l'encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses, à la détermination de leur composition et à l'étude de la stabilité de l'encapsulation du Red 33 et du tensioactif dans ces matériaux au sein de divers solvants.

1- Aspect et composition des matériaux contenant du Red 33

Les deux synthèses, effectuées à partir du même milieu réactionnel selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ (cf. § 2.II.A), ont permis d'obtenir des matériaux se présentant sous la forme de poudres colorées ne dégageant pas d'odeur et agréables au toucher. Ces deux matériaux seront respectivement nommés SM-R33-V₂₀ et SM-R33-V₉₀. L'ensemble de ces propriétés est conforme au cahier des charges. Un cliché des deux matériaux synthétisés ainsi que de la laque de référence, constituée de Red 33 adsorbée sur de l'alumine, est représenté sur la Figure 4-4.

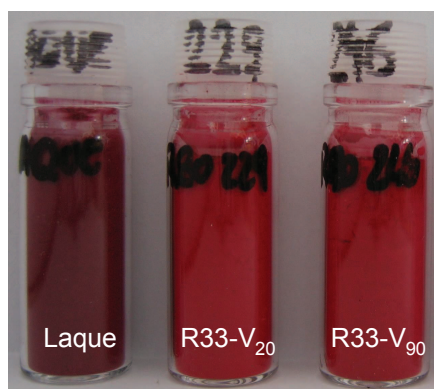


Figure 4-4 : Photographie des matériaux SM-R33-V₂₀, SM-R33-V₉₀ et de la laque contenant du Red 33

Les silices mésoporeuses SM-R33-V₂₀ et SM-R33-V₉₀ présentent une couleur rouge, quel que soit le protocole utilisé. En revanche, la couleur de la laque correspondante est plus proche du violet. Cependant, la faible variation de la couleur des matériaux ne devrait pas avoir d'influence néfaste pour les applications industrielles visées. Néanmoins, dans le but de confirmer cette différence de propriétés optiques, une analyse de ces poudres a été effectuée par spectroscopie UV-Visible. Les spectres UV-Visible de ces matériaux sont présentés sur la Figure 4-5.

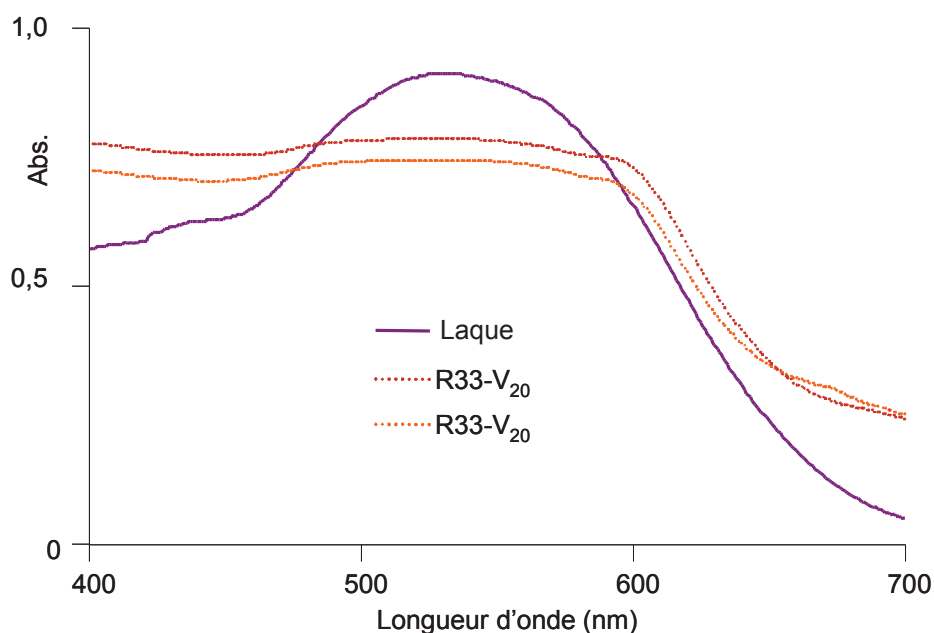


Figure 4-5 : Spectres UV-Visible des matériaux SM-R33-V₂₀, SM-R33-V₉₀ et de la laque contenant du Red 33

La Figure 4-5 permet de confirmer les observations visuelles effectuées. En effet, malgré le fait que les trois matériaux présentent des bandes d'absorption dans la même gamme de longueur d'onde, les spectres des silices mésoporeuses et de la laque sont différents. Ces trois spectres semblent être constitués de plusieurs bandes d'absorption qui se superposent mais dont l'intensité et la position varient suivant le mode d'immobilisation du Red 33.

La RMN du solide a permis de montrer que ces différences ne sont pas dues à la présence de formes tautomères distinctes dans la laque et les silices mésoporeuses. En effet, seule la forme hydrazone de la molécule de Red 33 est présente au sein de ces matériaux (cf. § 4.I.D.2.).

La présence de tensioactif dans le milieu de synthèse pourrait être à l'origine de la variation du spectre d'absorption du colorant. En effet, Hartley *et al.*⁹ ont mis en évidence l'existence de fortes interactions entre les micelles de divers tensioactifs et colorants, qui peuvent être de nature hydrophobe (de type Van der Waals, etc...)¹⁰ ou qui peuvent provenir des forces électrostatiques présentes entre la tête polaire du tensioactif et les molécules de colorant.¹¹ Ces interactions, à l'origine de changements des propriétés électroniques de la molécule active, peuvent entraîner une variation de coloration. Ce phénomène a par la suite été largement décrit dans la littérature pour différents tensioactifs et colorant.^{11,12,13,14,15,16,17}

Les compositions massiques des silices mésoporeuses synthétisées, déterminées à partir des analyses effectuées par spectroscopie de Fluorescence X et par thermogravimétrie (cf. § 2.III.A), sont consignées dans le Tableau 4-1 et accompagnées des rapports molaires tensioactif / principe actif (TA / PA) correspondants.

	Laque	SM-R33-V ₂₀	SM-R33-V ₉₀
Protocole	/	Voegtlin ₂₀	Voegtlin ₉₀
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	33	31
% (Red 33)	22	25	23
% (SiO ₂)	/	42	46
TA / PA	/	2,2	2,2

Tableau 4-1 : Composition et rapport molaire TA / PA correspondant des matériaux SM-R33-V₂₀, SM-R33-V₉₀ et de la laque contenant du Red 33

Les trois matériaux présentent des teneurs en colorant similaires en tenant compte de l'incertitude expérimentale (5 %). Cette teneur est élevée par rapport aux taux d'encapsulation obtenus dans la littérature, qui ne dépassent jamais les 5 % en masse.^{18,19,20} La couleur, le rapport molaire TA / PA (~ 2,2) et la composition des silices mésoporeuses synthétisées selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ sont similaires, ce qui confirme que ces propriétés ne sont pas influencées par la présence éventuelle d'une étape de vieillissement au cours de la synthèse.

2- Stabilité de l'encapsulation des matériaux contenant du Red 33

L'aspect et la composition des matériaux synthétisés étant conformes au cahier des charges, la stabilité de l'encapsulation de colorant a été déterminée dans deux solvants couramment utilisés dans l'industrie cosmétique : une phase aqueuse à pH = 7 et une huile minérale appelée Marcol. Pour cela, les matériaux ont été mis en suspension pendant 24h, deux semaines et trois mois au sein de ces solvants, en condition statique et à 45°C. Les solutions obtenues ont été analysées par spectroscopie UV-Visible, RMN ¹H et absorption atomique pour déterminer respectivement les pourcentages de relargage en filtre UV et en tensioactif ainsi que le pourcentage de silice dissoute lors de ces tests de stabilité (cf. § 2.III.C). De la même façon que lors de l'étude de l'encapsulation de Parsol HS, seuls les résultats obtenus après 24h d'immersion sont présentés, étant donné que la majeure partie du relargage se fait durant les premiers instants de contact avec le solvant (cf. § 3.I.A.2).

Les solutions récupérées après les tests de stabilité effectués en milieu lipophile sont translucides quels que soient les matériaux analysés (laques ou silices mésoporeuses) ou les protocoles de synthèse employés (Voegtlin₂₀ ou Voegtlin₉₀). Une photographie de ces solutions est présentée sur la Figure 4-6.

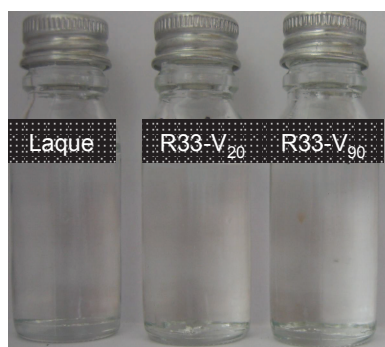


Figure 4-6 : Solutions récupérées après les tests de stabilité en milieu lipophile

Ces résultats sont positifs car ils signifient qu'aucun relargage de colorant n'a lieu lors de la mise en solution de ces pigments avec une huile minérale. En effet, le Red 33 étant un colorant très puissant, ($\epsilon_{530} = 524 \text{ \%}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), même un faible relargage de colorant aurait suffi pour entraîner une coloration de l'huile minérale. L'absence de relargage indique que ce solvant lipophile ne possède pas assez d'affinité avec le colorant hydrophile pour rompre les éventuelles interactions qui existent entre ce colorant et les autres constituants du système (le tensioactif et la matrice silicique) et donc pour provoquer le relargage.

Malheureusement, la stabilité de l'encapsulation de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ au sein de silices mésoporeuses après immersion dans le Marcol n'a pas pu être vérifiée. D'une part car les résonances du tensioactif et du Marcol observées sur les spectres RMN ^1H en solution sont confondues, l'huile de paraffine étant composée d'un mélange d'hydrocarbures. D'autre part car l'analyse directe des matériaux solides récupérés après les tests de stabilité n'a pas pu être réalisée car il n'a pas été possible de les séparer totalement de l'huile minérale utilisée au cours de ces tests.

La stabilité de l'encapsulation a également été évaluée en phase aqueuse, ce type de solvant étant indispensable pour la formulation de produits cosmétiques. La Figure 4-7 représente une photographie des solutions et des matériaux récupérés après les tests de stabilité.

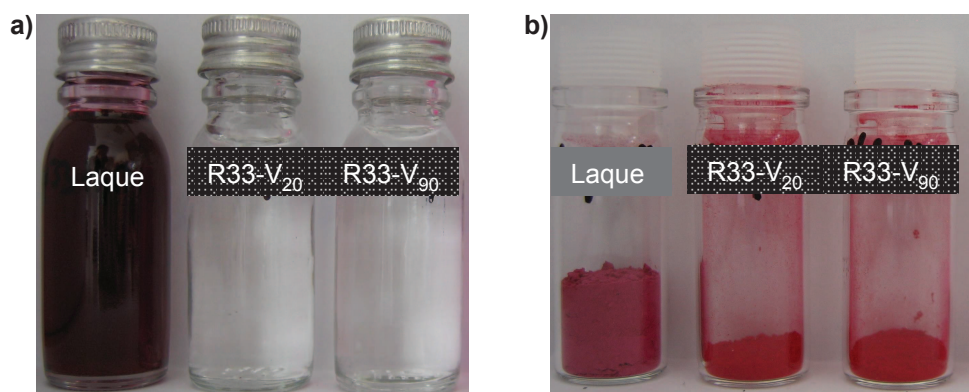


Figure 4-7 : Photographies des solutions (a) et des matériaux (b) récupérées après les tests de stabilité en milieu hydrophile

La comparaison visuelle entre les solutions récupérées après les tests de stabilité effectués sur la laque de référence et les silices mésoporeuses montre que la stabilité de l'encapsulation de colorant semble être bien meilleure lorsque le principe actif est encapsulé au sein de silices mésoporeuses. Le Tableau 4-2 résume les pourcentages de pertes en principe actif, tensioactif et silice constatées lors des tests de stabilité de ces échantillons et indiquent la composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité.

		Laque	SM-R33-V ₂₀	SM-R33-V ₉₀
Relargage	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	0	0
	% (Red 33)	70	0	0
	% (SiO ₂)	/	1	1
Composition	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	30	34
	% (Red 33)	8	27	23
	% (SiO ₂)	/	43	43

Tableau 4-2 : Pourcentage de relargage en Red 33, tensioactif et silice et composition des matériaux SM-R33-V₂₀, SM-R33-V₉₀ et de la laque après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH = 7

La stabilité de la laque de référence n'est pas bonne en milieu hydrophile, 70 % de relargage étant constaté après 24 h en phase aqueuse à pH = 7. En revanche, aucun relargage de colorant ou de tensioactif n'est constaté lors des tests de stabilité effectués sur les silices mésoporeuses. Ces résultats montrent que ces silices mésoporeuses semblent être d'excellentes matrices hôtes pour obtenir une encapsulation permanente de Red 33. De plus, aucune différence significative n'est constatée entre les matériaux SM-R33-V₂₀ et SM-R33-

V₉₀, ce qui indique que l'étape de vieillissement n'a pas d'influence sur la stabilité de l'encapsulation de Red 33.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse des solutions issues des tests de stabilité sont en adéquation avec la couleur des matériaux solides récupérés après ces tests (Figure 4-7b) mais également avec les compositions calculées par analyses directes après les tests de stabilité. En effet, ces silices mésoporeuses présentent des couleurs et compositions similaires avant et après les tests de stabilité, ce qui confirme qu'aucun relargage de colorant, tensioactif ou silice n'a eu lieu, contrairement à la laque de référence pour laquelle la teneur en colorant passe de 22 % pour le matériau brut à 8 % pour le matériau récupéré après le test de stabilité.

La bonne stabilité de l'encapsulation de colorant et de tensioactif semble indiquer qu'il existe des interactions entre le C₁₆TMA⁺ et le colorant, comme largement décrit dans la littérature.^{10,11,12} De façon à obtenir des informations plus précises sur les interactions entre les différents constituants des matériaux, des tests de stabilité en milieu éthanolique ont été effectués, bien que ce type de solvant ne soit pas utilisé pour les formulations cosmétiques de pigments. En effet, les résultats obtenus pourraient permettre de déterminer si des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Red 33 se forment au cours de la synthèse, de la même façon que lors de l'encapsulation de Parsol HS (cf. § 3.I.B). La Figure 4-8 représente une photographie des solutions et des matériaux récupérés après ces tests de stabilité.

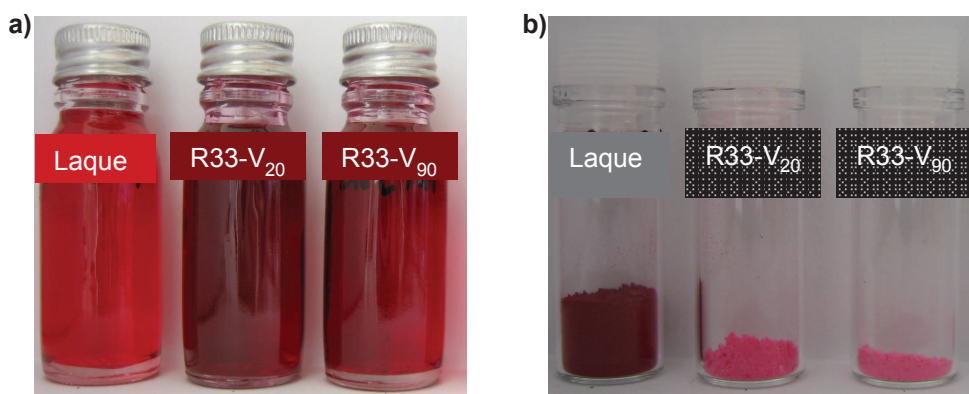


Figure 4-8 : Photographies des solutions (a) et des matériaux (b) récupérées après les tests de stabilité effectués dans l'éthanol

Un premier examen visuel de la couleur des solutions et des matériaux semble indiquer un relargage plus important de Red 33 dans le cas des silices mésoporeuses. Le Tableau 4-2 résume les pourcentages de perte en principe actif et tensioactif constatés ainsi que la composition des matériaux récupérés après ces tests.

		Laque	SM-R33-V ₂₀	SM-R33-V ₉₀
Relargage	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	57	51
	% (Red 33)	1	87	91
	Rapport molaire TA / PA en solution	/	1,1	0,9
Composition	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	17	21
	% (Red 33)	20	1	1
	% (SiO ₂)	/	82	78

Tableau 4-3 : Pourcentage de relargage en Red 33 et tensioactif et composition des matériaux SM-R33-V₂₀, SM-R33-V₉₀ et de la laque après les tests de stabilité réalisés dans l'éthanol

Le Tableau 4-3 montre qu'un faible pourcentage de relargage de colorant (1 %) a lieu pour la laque de référence. En revanche, de forts pourcentages de relargage de colorant, mais également de tensioactif (respectivement 89 % et 54 % en moyenne, correspondant à un rapport molaire TA / PA environ égal à 1), sont constatés lors des tests de stabilité effectués sur les silices mésoporeuses. Les résultats obtenus à partir de l'analyse des solutions récupérées après les tests de stabilité sont confirmés par la perte d'intensité de couleur et par les faibles taux d'encapsulation des matériaux solides récupérés après ces tests.

Le Red 33 n'étant que très peu soluble dans l'éthanol, aucun relargage de colorant ne devrait être constaté dans ce milieu, ce qui n'est le cas que pour la laque de référence. Par conséquent, les pertes de principe actif et de tensioactif observées lors des tests de stabilité des silices mésoporeuses pourraient être attribuées à la solubilisation d'agrégats de type C₁₆TMA⁺-Red 33. Cette supposition est cohérente avec le fait que le rapport molaire entre les quantités de tensioactif et de colorant relargués en solution est environ égal à 1 pour les deux matériaux (voir Tableau 4-3). De plus, la formation d'agrégats de type tensioactif-colorant est largement décrite dans la littérature.^{14,21,22,23,24,25}

Pour confirmer cette hypothèse, un mélange équimolaire de C₁₆TMA⁺ et de Red 33 a été chauffé à 90°C pendant 24 h. Le solide obtenu est soluble dans l'éthanol, mais insoluble en phase aqueuse à pH = 7. Le comportement des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Red 33 synthétisés est ainsi similaire à ce qui est observé lors des tests de stabilité des silices mésoporeuses contenant ces deux composés. La formation d'agrégats de type C₁₆TMA⁺-Red 33 au cours de la synthèse et l'encapsulation de ce type d'agrégats au sein de la silice est donc probable. En effet, ces agrégats, solubles en milieu éthanolique, sont relargués lors des tests de stabilité dans l'éthanol, comme cela a déjà été mis en évidence dans le cas de

l'encapsulation du filtre UV hydrophile nommé Parsol HS. De plus, l'existence de ces agrégats permet également d'expliquer l'excellente stabilité de l'encapsulation du colorant et du tensioactif en phase aqueuse à $\text{pH} = 7$, étant donné qu'ils sont insolubles dans ce milieu.

La caractérisation des deux silices mésoporeuses contenant du Red 33 a été complétée par des analyses physico-chimiques dans le but d'approfondir l'étude du matériau en déterminant les conséquences de l'encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses sur la structure et la texture du matériau, ainsi que la localisation de ce principe actif au sein du matériau.

C- Propriétés physico-chimiques générales

Dans le but de comprendre les propriétés étudiées jusqu'alors, une caractérisation physico-chimique a été effectuée sur les matériaux SM-R33-V₂₀ et SM-R33-V₉₀. De manière à avoir un point de comparaison, des matériaux de référence, nommé SMR-V₂₀ et SMR-V₉₀ (SMR : Silice Mésoporeuse de Référence) et contenant uniquement du C₁₆TMA⁺, ont été synthétisés dans les mêmes conditions que les échantillons SM-R33-V₂₀ et SM-R33-V₉₀, mais sans introduction de colorant. Pour rappel, les deux matériaux ont été obtenus à partir du protocole Voegtlin²⁶ permettant la synthèse de silices mésoporeuses de type MCM-41.

1- Structure : Diffraction de rayons X

L'ordre structural des silices mésoporeuses contenant du Red 33 et des matériaux de référence a été évalué par DRX. La Figure 4-9 représente les diffractogrammes obtenus pour les matériaux synthétisés respectivement sans et avec l'étape de vieillissement à 90°C (protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀), qui permet en principe d'améliorer la condensation du réseau de silice¹ et ainsi sa stabilité au cours du temps.

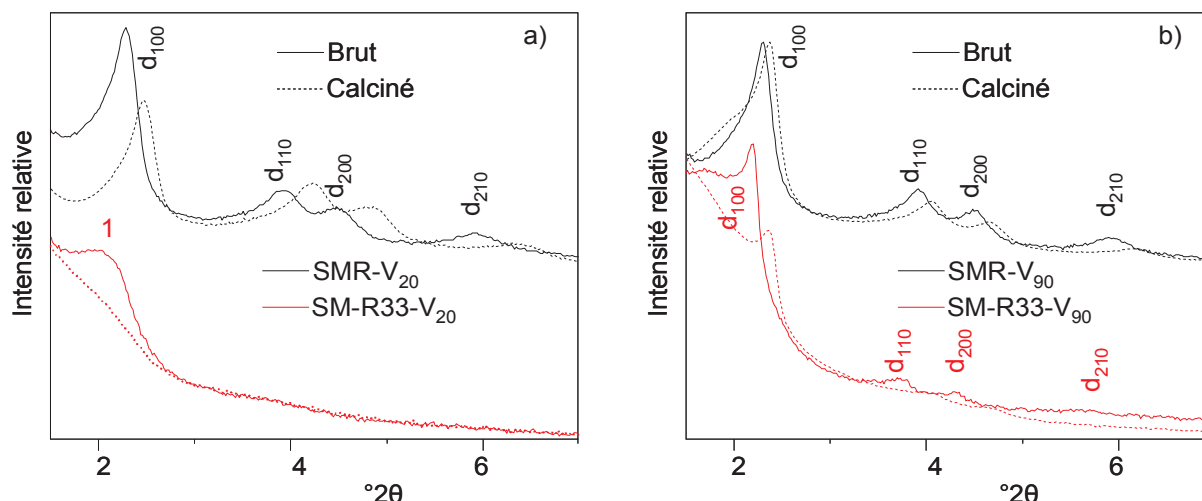


Figure 4-9 : Diffractogrammes des matériaux avec et sans Red 33 synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ (a) ou Voegtlin₉₀ (b)

Les diffractogrammes des matériaux de référence bruts et calcinés font apparaître quatre réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} , d_{200} et d_{210} (Figure 4-9), caractéristiques d'une symétrie hexagonale, comme c'est le cas pour une silice mésoporeuse organisée ayant une architecture de type MCM-41 [a_{hex} (SMR- V_{20} brut) = 44,1 Å, a_{hex} (SMR- V_{20} calciné) = 41,1 Å, a_{hex} (SMR- V_{90} brut) = 44,2 Å, a_{hex} (SMR- V_{90} calciné) = 42,8 Å].²⁷ La différence de position des pics observée sur les diffractogrammes des matériaux de référence bruts et calcinés est due à une contraction du réseau de silice lors de la calcination. En outre, il semble que l'effet de cette contraction puisse être diminuée en utilisant une étape de vieillissement. En effet, la différence de position entre les pics de diffraction des matériaux SMR- V_{20} brut et calciné est plus grande que celle observée dans le cas des matériaux SMR- V_{90} brut et calciné.

La présence de colorant au sein du milieu réactionnel, et donc du matériau synthétisé, semble avoir diverses conséquences sur l'ordre structural du matériau selon la présence éventuelle de l'étape de vieillissement à 90°C lors de la synthèse.

Le diffractogramme du matériau SM-R33- V_{20} brut synthétisé sans étape de vieillissement présente une seule réflexion large et de faible intensité ($d = 39,7$ Å). Cette réflexion indique néanmoins la présence d'une mésostructuration, qui semble être due à une organisation de la matière organique, étant donné que le diffractogramme du matériau calciné ne présente pas de réflexion. Cette matière organique mésostructurée pourrait être composée de tensioactif et de Red 33 qui s'associeraient pour former des agrégats cristallisés, de la même façon que lors de l'encapsulation de Parsol HS (voir Chapitre 3). L'absence de l'étape de vieillissement pour ce matériau pourrait expliquer la mauvaise organisation de la matrice silicique. Dans ce cas, la présence de molécules de colorant semble donc perturber le système

espèces silicate / $C_{16}TMACl$ dans le milieu de synthèse, et par conséquent la formation du réseau de silice.

En revanche, le matériau contenant du colorant et synthétisé avec l'étape de vieillissement (SM-R33-V₉₀) présente une structure de type MCM-41. Les diffractogrammes présentent cependant des pics de diffraction plus larges et moins bien résolus que dans le cas de l'échantillon de référence, ce qui est dû à un arrangement des pores moins bien organisé que celui du matériau SMR-V₉₀. La présence de colorant a donc une influence moins marquée sur la structure du matériau lorsqu'il est synthétisé en présence d'une étape de vieillissement, qui semble permettre d'améliorer l'ordre structural des matériaux.

2- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

Les propriétés texturales des matériaux étudiés, et en particulier leur surface spécifique, leur volume poreux, ainsi que leur diamètre de pores ont été caractérisées par manométrie d'adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons SMR et SM-R33-V₂₀ calcinés et non calcinés sont représentées sur la Figure 4-9. Seules les isothermes des matériaux obtenus selon le protocole Voegtlin₂₀ sont représentées car il a été constaté qu'il n'existe pas de différence significative entre les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀. En outre, les isothermes d'adsorption / désorption du matériau SM-R33-V₂₀ récupéré après le test de stabilité effectué durant 24h dans l'éthanol à 45°C sont également représentées sur ces figures. La taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux de ces matériaux, mais également ceux des matériaux correspondant synthétisés avec l'étape de vieillissement, sont consignés dans le Tableau 4-4.

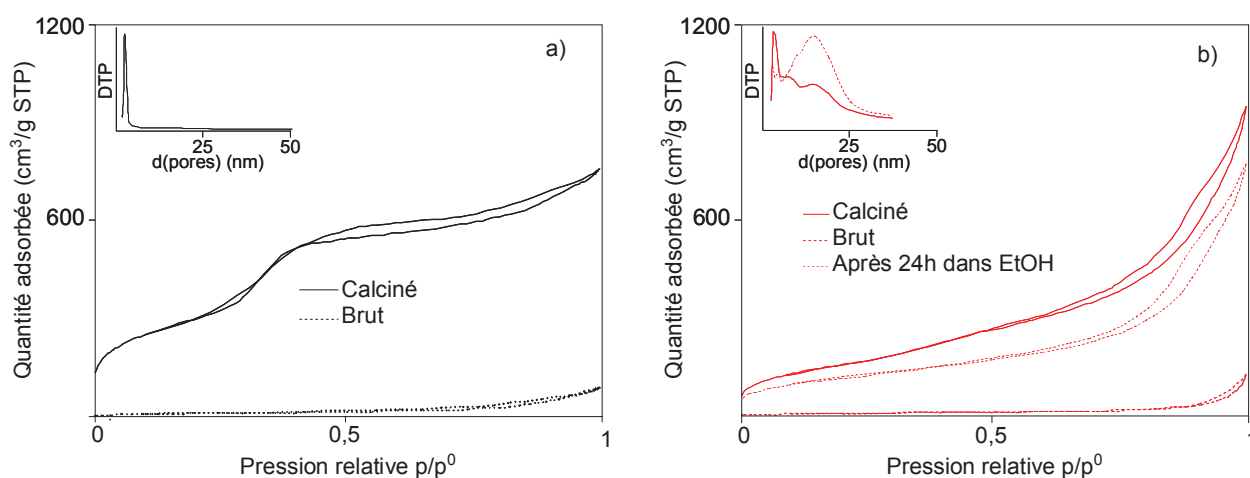


Figure 4-10 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K des matériaux SMR-V₂₀ (a) et SM-R33-V₂₀ (b) synthétisés selon le protocole Voegtlin₂₀

Nom du matériau	SMR-V ₂₀ (-V ₉₀)		SM-R33-V ₂₀ (-V ₉₀)		
Colorant	Aucun		Red 33		
Traitement post-synthèse	Calcination	Aucun (Brut)	Calcination	Aucun (Brut)	24h dans EtOH
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	1114 (1005)	38 (59)	609 (550)	30 (15)	351 (285)
V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	1,04 (1,06)	0,13 (0,21)	1,41 (1,20)	0,16 (0,11)	1,1 (1,05)
d _{pores} (nm)	2,6 (2,7)	/ (pores obstrués)	2,9 (2,2) 7,1 (6,3) 14,4 (12,3)	/ (pores obstrués)	3,4 (3,6) 14,2 (16,5)

Tableau 4-4 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux calcinés, bruts ou lavés à l'éthanol synthétisés avec ou sans Red 33 selon le protocole Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀

Les isothermes d'adsorption / désorption du matériau SMR-V₂₀ calciné sont de type IV selon la classification de l'IUPAC.²⁸ En effet, le type IV se caractérise par une inflexion, à une pression partielle relativement faible ($p/p^0 = 0,4$), indiquant l'existence de mésopores. Ces isothermes sont semblables à celles obtenues par Voegtlin *et al.*²⁶ Dans les cas du matériau synthétisé en présence de Red 33, ces isothermes sont un mélange entre les types IV et II. L'inflexion à $p/p^0 = 0,4$, caractéristique du type IV, n'est pas très marquée et une seconde inflexion est observée à pression partielle plus élevée ($0,7 < p/p^0 < 0,9$), caractéristique du type II. Ce mélange de deux types d'isothermes indique que deux populations de mésopores existent dans ce matériau.

Les distributions de tailles de pores (DTP, représentées dans les inserts de la Figure 4-10) confirment la présence de petits mésopores pour les deux types de matériaux, avec une répartition de taille des pores relativement fine, centrée sur environ 2-3 nm. La DTP du matériau SM-R33-V₂₀ montre également une large distribution de la taille des mésopores, s'étalant de 3 nm à 30 nm, avec deux maxima à 7 et 14 nm. Ces résultats indiquent que le matériau synthétisé à partir de Red 33 possède des petits et des larges mésopores et présente donc une mésoporosité trimodale.

En outre, les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux bruts ne montrent qu'une très légère inflexion aux pressions partielles élevées ($p/p^0 > 0,9$), traduisant l'existence d'une faible porosité texturale. Cette porosité inter-grains entraîne des surfaces spécifiques comprises entre 30 et 60 m².g⁻¹ selon les matériaux, ce qui est faible comparé aux surfaces spécifiques dues à la porosité interne des matériaux calcinés (plusieurs centaines de m².g⁻¹). Les grands mésopores observés sur la DTP du matériau SM-R33-V₂₀ calcinés ne sont donc pas dus à la présence de porosité texturale mais représentent une partie de la porosité interne.

Il est intéressant de noter que le matériau contenant du Red 33 encapsulé présente une surface spécifique inférieure ($609 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $1114 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), un volume poreux supérieur ($1,41 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ contre $1,04 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et des diamètres de pores supérieurs à ceux observés dans le cas du matériau de référence. Ces différences permettent de supposer que les molécules de colorants sont effectivement encapsulées au sein des pores des matériaux, leur présence impliquant une augmentation du diamètre des pores par rapport à un matériau synthétisé sans principe actif.

Par ailleurs, les isothermes d'adsorption / désorption du matériau obtenu après lavage à l'éthanol présentent une différence par rapport à celles des matériaux calcinés : l'absence de l'inflexion de volume adsorbé aux faibles pressions partielles. Une analyse plus détaillée de ces isothermes montre également que les matériaux obtenus après immersion dans l'éthanol présentent des surfaces spécifiques plus faibles que celles des matériaux calcinés ($351 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $609 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). De plus, la DTP indique que la population de mésopores majoritaire après lavage à l'éthanol présente des diamètres de pores élevés, de l'ordre de 7 et 14 nm. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que le lavage à l'éthanol libère uniquement une partie de la porosité interne (les grands mésopores), la majorité des petits restant bouchés par de la matière organique. Les matériaux contenant du colorant encapsulé présentent donc une mésoporosité multimodale, dans laquelle les molécules de principe actif et de tensioactif subissent des interactions différentes selon leur localisation.

Les pores les plus gros semblent être remplis d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Red 33 qui sont solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits contiennent majoritairement du tensioactif mais également des traces de colorant résiduel. De plus, les espèces organiques qui ne sont pas relarguées dans l'éthanol subissent probablement de fortes interactions avec le réseau de silice. Ces résultats sont en accord avec les analyses chimiques effectuées sur les matériaux récupérés après lavage à l'éthanol, qui montrent qu'il reste essentiellement du tensioactif dans les matériaux (cf. Tableau 4-3), cette matière organique correspondant à celle encapsulée dans les plus petits mésopores. La présence de tensioactif résiduel au sein des petits mésopores explique le fait que la surface spécifique du matériau obtenu après immersion dans l'éthanol est plus faible que celle obtenue pour le matériau calciné.

En outre, ces résultats permettent d'expliquer les résultats obtenus lors de l'analyse chimique du matériau SM-R33-V₂₀. En effet, cet échantillon présente un rapport molaire $\text{C}_{16}\text{TMA}^+ / \text{Red 33}$ égal à 2,2, alors qu'un rapport molaire TA / PA égal à 1 est attendu si le matériau ne contient que des agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Red 33 équimolaire. Cette différence de rapport TA / PA est probablement due à la présence d'un excès de tensioactif isolé au sein

des petits mésopores. Par conséquent, les grands mésopores, qui contiennent les agrégats de type $C_{16}TMA^+-Red\ 33$, sont à l'origine de la partie correspondant aux isothermes de type II sur la Figure 4-10b. En revanche, les mésopores les plus petits, qui sont occupés par l'excès de tensioactif, forment une porosité ordonnée à laquelle correspond la partie de type IV sur cette même figure.

La manométrie d'adsorption d'azote effectuée sur les différents échantillons a permis de montrer que le colorant est bien occlus dans la porosité du matériau, quel que soit le protocole de synthèse utilisé. L'encapsulation est donc effective.

3- Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux SMR- V_{20} , SMR- V_{90} , SM-R33- V_{20} et SM-R33- V_{90} a été observée par Microscopie électronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET). Les Figures 4-11 et 4-12 représentent les clichés MEB obtenus pour les matériaux bruts.

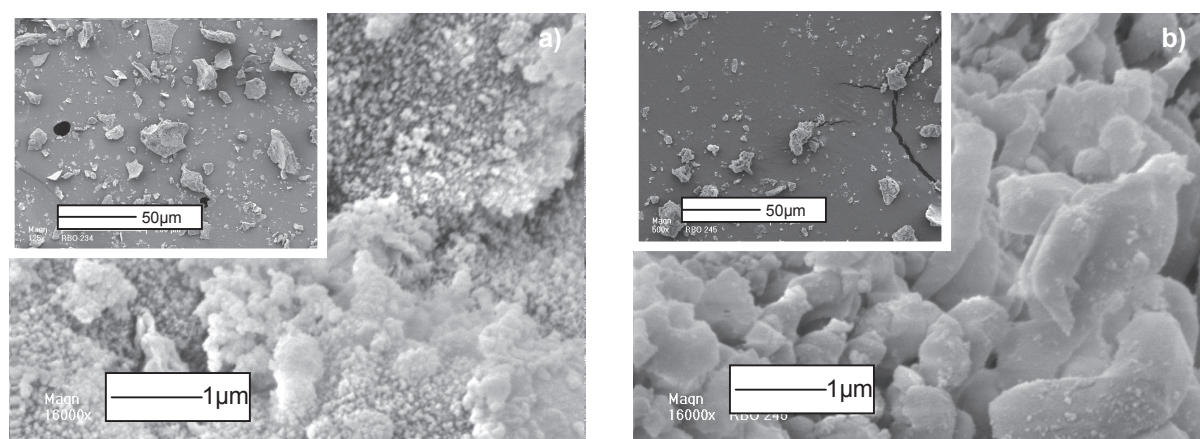


Figure 4-11 : Clichés MEB des matériaux bruts de référence, synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ (a) et Voegtlin₉₀ (b) (Grossissement 500× et 16000×)

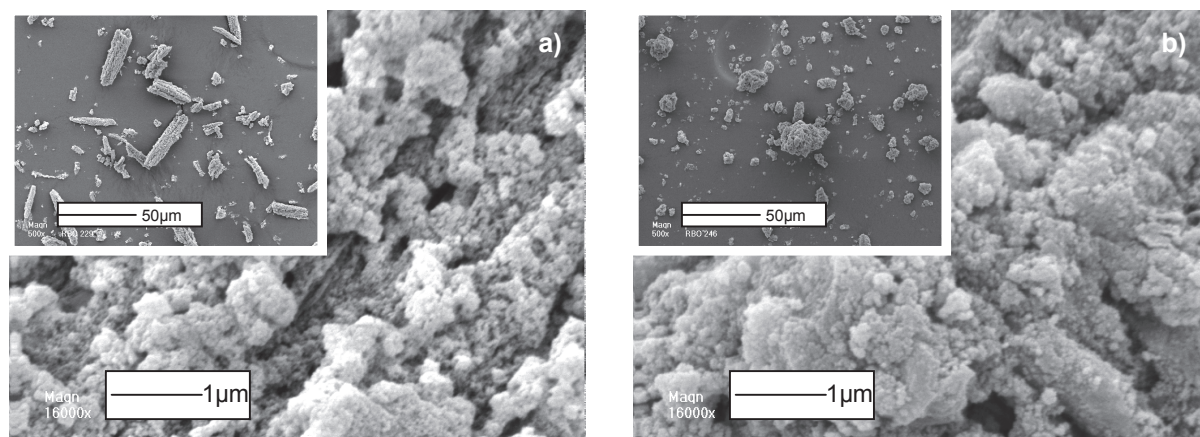


Figure 4-12 : Clichés MEB des matériaux bruts contenant du Red 33, synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ (a) et Voegtlin₉₀ (b) (Grossissement 500× et 16000×)

Tous les matériaux se présentent sous la forme d'agglomérats, de tailles comprises entre 5 et 30 μm . Ces agglomérats sont sphériques, excepté dans le cas du matériau SM-R33-V₂₀, pour lequel ils prennent une forme de fibres. Ces agglomérats sont constitués de petites sphères mesurant quelques dizaines de nanomètres, sauf dans le cas du matériau de référence synthétisé selon le protocole Voegtlin₉₀, pour lequel ces particules primaires présentent des tailles plus élevées, de l'ordre du micromètre.

En outre, les clichés MEB des matériaux obtenus après calcination (non représentés) sont semblables, ce qui montre que la matière organique présente dans le matériau brut de synthèse ne se situe pas entre les particules. Le tensioactif et le colorant ne sont pas localisés à la surface des particules de silices, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par manométrie d'adsorption d'azote.

La Figure 4-13 représente les clichés MET obtenus pour les matériaux SMR-V₂₀ et SM-R33-V₂₀ bruts.

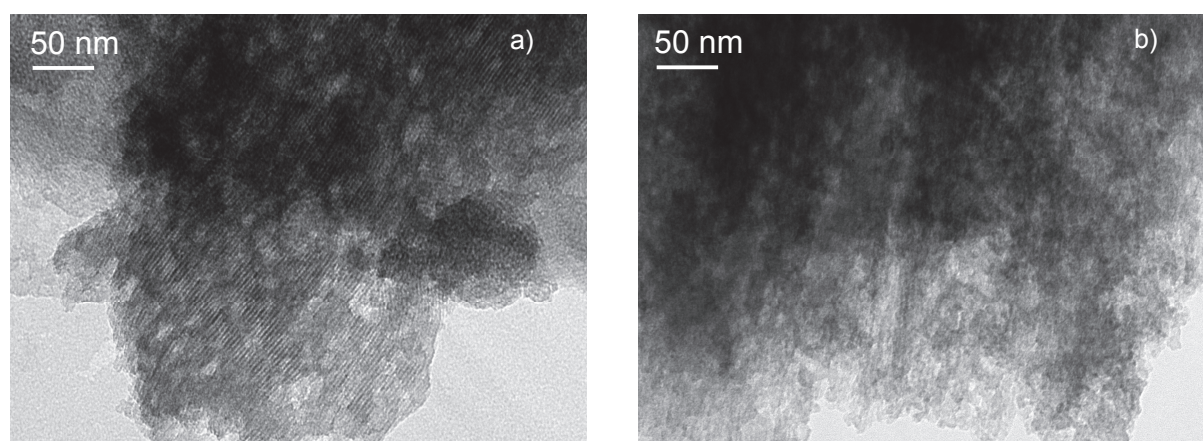


Figure 4-13 : Clichés MET des matériaux SMR-V₂₀ (a) et SM-R33-V₂₀ (b) bruts (grossissement 66000×)

L'organisation mésoporeuse du matériau SMR-V₂₀ est clairement visible, la porosité étant organisée sous forme de canaux caractéristiques des structures de type MCM-41 (Figure 4-13a), conformément à ce qui a été déduit des analyses effectuées par DRX (voir Figure 4-9).

Le matériau SM-R33-V₂₀ présente une morphologie granulaire constituée de particules quasi sphériques d'environ 10 nm de diamètre. La porosité de cet échantillon ne peut pas être clairement identifiée à partir de cette technique, étant donné qu'elle est désordonnée, comme indiqué par les résultats obtenus en DRX. Une certaine forme d'organisation, représentée par la présence de quelques zones présentant des couches parallèles, semble néanmoins être présente (Figure 4-13b). Elle peut être due à la présence d'agglomérats de particules

élémentaires organisée sous forme de bâtonnets alignées, conformément à ce qui a été observé lors des analyses par MEB (Figure 4-12a).

Les résultats obtenus à partir des analyses DRX, MEB, MET et adsorption d'azote sur les matériaux SM-R33-V₂₀ et SM-R33-V₉₀ ont montré que l'encapsulation *in-situ* de Red 33 a un effet sur la formation et l'organisation du réseau de silice, ce qui est probablement dû aux interactions entre le principe actif, les espèces silicate et les molécules de tensioactif dans le milieu de synthèse. De plus, l'influence sur la structure du matériau semble être moins importante lorsqu'une étape de vieillissement est utilisée au cours de la synthèse puisque dans ce cas, un matériau de type MCM-41 est obtenu malgré la présence de colorant dans le milieu réactionnel. Cependant, la structuration du matériau ne permet d'améliorer ni le taux d'encapsulation, ni la stabilité de l'encapsulation puisque des résultats similaires ont été obtenus pour les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀. En outre, les matériaux encapsulant du Red 33 présentent une **mésoporosité multimodale** contenant les espèces organiques, qui se présentent principalement sous la forme **d'agrégats équimolaires de type C₁₆TMA⁺-Red 33**. Les tests de stabilité effectués en phase aqueuse à pH = 7 ont montré que les molécules de colorant interagissent fortement avec les molécules de C₁₆TMA⁺ et / ou avec la matrice de silice car aucun relargage n'est constaté. Par ailleurs, les tests de stabilité effectués dans l'éthanol suggèrent que les pores les plus grands sont remplis d'agrégats du type C₁₆TMA⁺-Red 33, qui sont solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits sont principalement remplis par des molécules de C₁₆TMA⁺ qui ne sont pas relargués dans l'éthanol car elles sont en forte interaction avec la silice.

La stabilité est fortement corrélée à la localisation des molécules de principe actif et aux interactions qu'elles subissent. Dans le but d'avoir une idée plus précise sur les interactions entre la matrice hôte et les molécules encapsulées, ainsi que sur les conséquences de l'encapsulation sur chaque composant du matériau (Red 33, tensioactif et silice), une étude par RMN du solide a été effectuée. Les molécules de colorant présentent plusieurs groupes fonctionnels susceptibles d'interagir avec les groupements silanol de la matrice hôte et / ou avec les molécules de tensioactif, qui possèdent une tête polaire cationique (triméthylammonium) et une chaîne alkyle non polaire constituées de seize atomes de carbone. Lors de la synthèse, effectuée à pH = 8,5, les fonctions acide sulfonique du Red 33 sont déprotonées (pK_A acide sulfureux H₂SO₃ = 1,8) tandis que l'amine est protonée, ce qui est favorable à la formation d'agrégats de type C₁₆TMA⁺-Red 33. La RMN du solide peut également fournir des informations intéressantes sur la proximité spatiale entre chaque composant.

D- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse

1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si

Les matériaux SMR- V_{20} , SMR- V_{90} , SM-R33- V_{20} et SM-R33- V_{90} ont été analysés par RMN ^{29}Si , en découplant les protons (MAS-Dec, cf. § 2.III.G) dans le but de déterminer le degré de condensation du réseau de silice et en particulier la proportion d'espèces de type Q_n , avec $2 \leq n \leq 4$ (cf. § 1.I.C). Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 4-14.

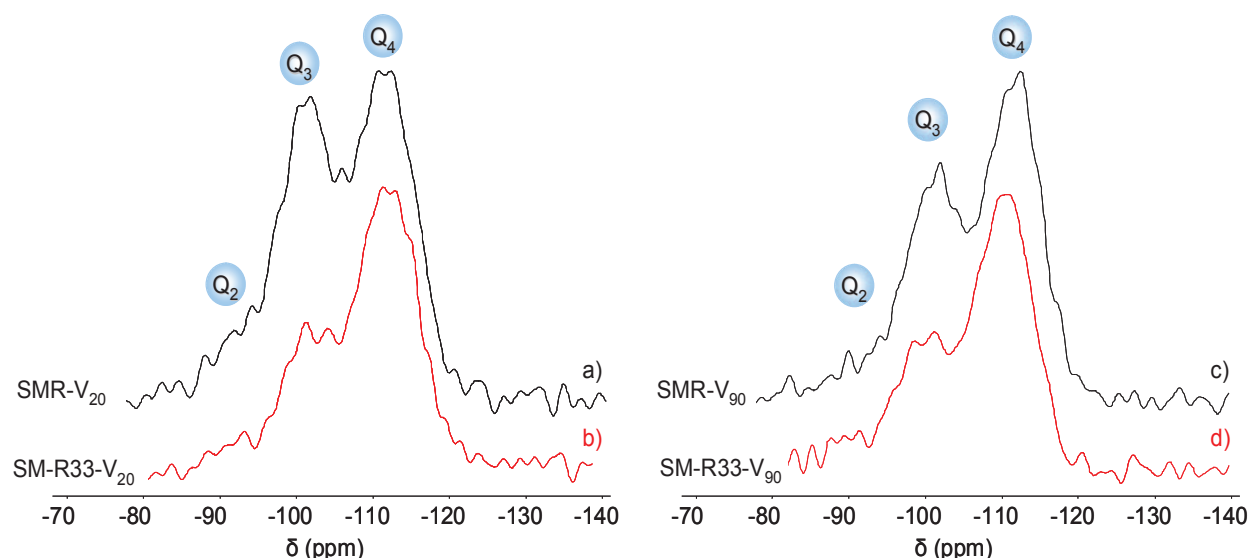


Figure 4-14 : Spectres RMN ^{29}Si MAS-Dec des matériaux SMR- V_{20} (a) et SMR-R33- V_{20} (b), SMR- V_{90} (c) et SMR-R33- V_{90} (d)

Trois résonances à environ -110 ppm, -101 ppm et -91 ppm, correspondant respectivement aux unités Q_4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q_3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) et Q_2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), sont détectées pour les quatre échantillons. La déconvolution de chaque spectre, réalisée en utilisant le logiciel DMfit,²⁹ permet de déterminer l'aire de chaque signal, et donc la proportion de chaque type d'espèce Q_n ($2 \leq n \leq 4$) dans les quatre matériaux. Le Tableau 4-5 résume les résultats obtenus.

Colorant	Aucun		Red 33	
Matériau	SMR- V_{20}	SMR- V_{90}	SMR-R33- V_{20}	SMR-R33- V_{90}
% Q_4	51	59	68	63
% Q_3	39	33	28	30
% Q_2	10	8	4	7

Tableau 4-5 : Proportion en Q_4 , Q_3 et Q_2 des matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀

La comparaison des matériaux de référence et des matériaux contenant du colorant montre qu'une baisse des espèces Q_3 et Q_2 est observée lorsque le Red 33 est présent au sein du matériau. La proportion d'espèces Q_4 est donc plus importante pour les matériaux contenant du colorant que pour les échantillons de référence correspondants.

Comme dans le cas de l'encapsulation du Parsol HS, la présence de principe actif hydrophile semble réduire la proportion des espèces Q_2 et Q_3 et donc la quantité de défauts de la matrice. Par conséquent, ces résultats confirment que la présence de Red 33 dans le milieu de synthèse a une influence sur la formation du réseau de silice, comme déjà montré lors des analyses effectuées par DRX et par adsorption d'azote. En effet, la majeure partie des molécules de tensioactif qui forment des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Red 33 n'interagit probablement pas avec les espèces silicates pendant la formation du matériau, ce qui peut expliquer la meilleure condensation du réseau de silice dans le matériau contenant du colorant, par rapport au matériau de référence.

En outre, le matériau de référence synthétisé selon le protocole Voegtlin₉₀ possède une proportion en espèce Q_4 supérieure à celle du matériau obtenu à partir du protocole Voegtlin₂₀ (59 % contre 51 %), et donc des proportions en espèce Q_3 (33 % contre 39 %) et Q_2 (8 % contre 10 %) inférieures. Cette différence montre que l'étape de vieillissement permet d'améliorer le degré de condensation de la silice, comme indiqué dans la littérature.¹ En revanche, le protocole de synthèse n'a pas d'influence sur les proportions en Q_n des matériaux contenant du Red 33.

2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C

Les matériaux SMR-V₂₀ et SM-R33-V₂₀ ont également été analysés par RMN du ^{13}C en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée 1H - ^{13}C CPMAS (cf. § 2.III.G), dans le but de confirmer l'intégrité des espèces organiques telles que le Red 33 ou le $C_{16}TMA^+$, mais également pour étudier la mobilité des molécules au sein du matériau.³⁰ De plus, afin de pouvoir distinguer les carbones quaternaires des carbones de type -CH- et ainsi de faciliter l'attribution des résonances, une analyse RMN 1H - ^{13}C CPMAS avec déphasage dipolaire a également été réalisée sur le matériau SM-R33-V₂₀ dans le but de supprimer les résonances correspondant aux carbones de type -CH-. La Figure 4-15 montre les spectres obtenus. Pour plus de clarté, un numéro a été attribué à chaque atome de carbone des composants organiques correspondants ($C_{16}TMA^+$ et Red 33).

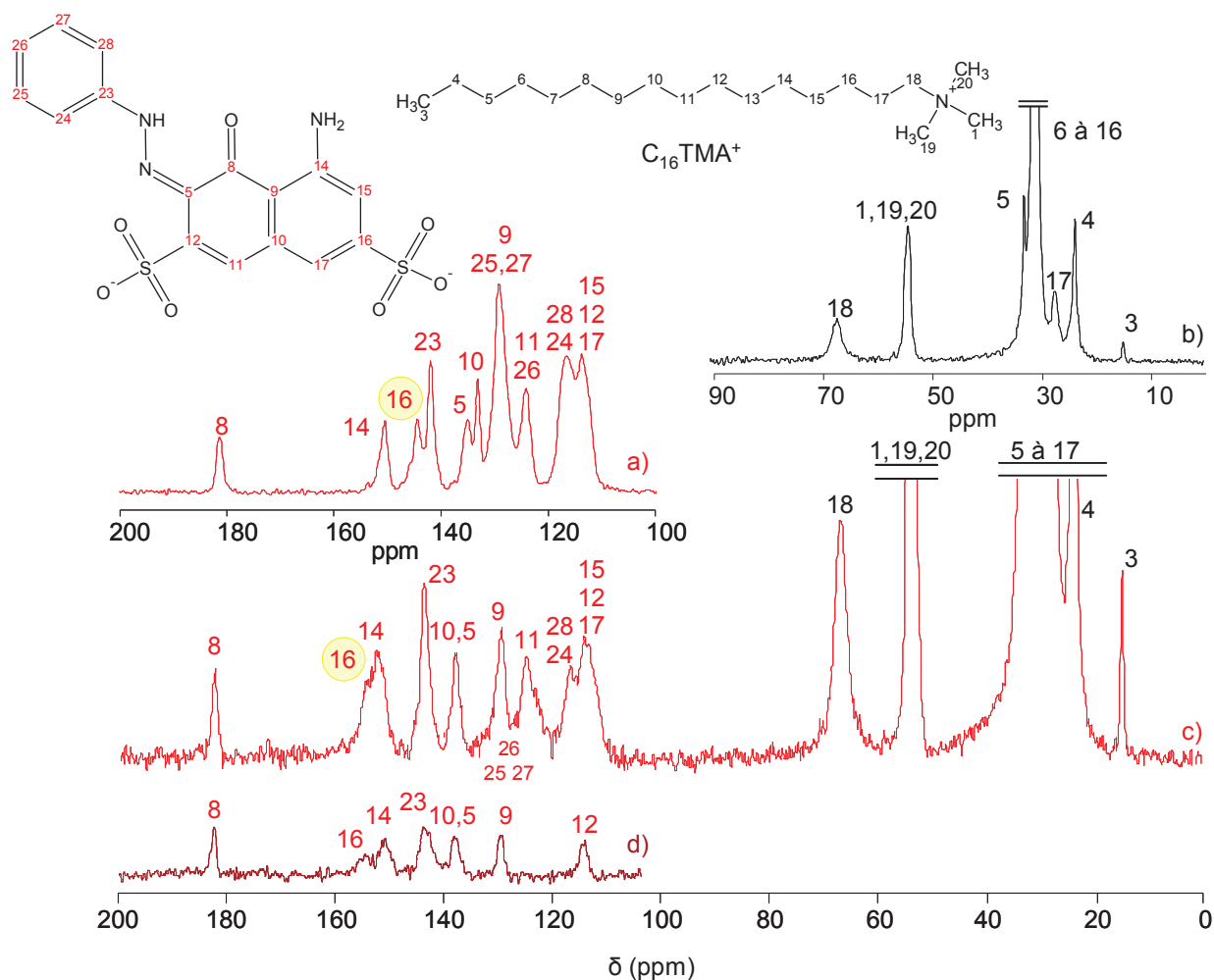


Figure 4-15 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Red 33 pur (a) et des matériaux SMR- V_{20} (b) et SMR-R33- V_{20} (c). Spectre RMN ^1H - ^{13}C avec déphasage dipolaire (partie Red 33) du matériau SMR-R33- V_{20} (d)

De la même façon que lors de l'étude de l'encapsulation de filtre UV, les résonances caractéristiques et bien résolues des molécules de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ sont visibles dans une gamme de déplacements chimiques comprise entre 0 et 70 ppm sur les spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS des matériaux SMR- V_{20} et SM-R33- V_{20} (Figure 4-15 b et c). Pour ces deux échantillons, les atomes de carbone de la chaîne alkyle du tensioactif sont détectés entre 10 et 40 ppm, alors que ceux de la tête polaire triméthylammonium sont observés à 54 ppm (CH_3) et 67 ppm (N-CH_2). Cependant, la superposition des spectres RMN ^1H - ^{13}C des matériaux SMR- V_{20} et SM-R33- V_{20} a permis de montrer que les résonances correspondant à la chaîne alkyle et à la tête polaire du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ sont sensiblement élargies sur le spectre du matériau contenant le colorant, ce qui indique une diminution de la mobilité du tensioactif lorsque le Red 33 est encapsulé.

Les résonances présentes dans la gamme de déplacements chimiques comprise entre 100 et 190 ppm sont caractéristiques des atomes de carbone aromatiques appartenant aux molécules de colorant. L'attribution des résonances correspondants aux différents carbones de la molécule de Red 33 pur a été discutée au § 4.I.A. L'expérience de déphasage dipolaire effectuée sur le matériau SM-R33-V₂₀ (Figure 4-15d) permet de mettre en évidence les résonances correspondants aux carbones quaternaires, qui sont ensuite attribuées aux différents carbones de la molécule de Red 33 encapsulé grâce au travail effectué sur la molécule de colorant pur. La comparaison entre ces spectres montre que certaines résonances correspondant au colorant diffèrent significativement selon que la molécule est pure ou présente au sein de la silice mésoporeuse. Ainsi les carbones quaternaires C12, C9, C10, C5, C23, C14 et C8 semblent peu affectés par l'encapsulation. De même, les résonances correspondants aux carbones de type -CH- qui apparaissent sur le spectre ¹H-¹³C CPMAS (Figure 4-15c) semblent peu affectés, ce qui indique que l'encapsulation de la molécule de Red 33 n'a pas d'influence significative sur ces zones de la molécule de colorant. Par contre, la résonance du carbone C16 auquel est lié un groupement sulfonate est déblindée de 10 ppm sur le spectre du matériau SM-R33-V₂₀ (Figure 4-15c) par rapport au spectre du colorant pur (Figure 4-15a), contrairement au carbone C12 qui porte également un groupement sulfonate. Cette différence indique une variation significative de l'environnement du carbone C16 suivant que la molécule de Red 33 est encapsulée ou pure, ce qui peut suggérer la présence d'interaction entre le groupement sulfonate lié au carbone C16 et le tensioactif et / ou la silice. L'hypothèse privilégiée est la présence d'une forte interaction électrostatique entre ce groupement sulfonate et la tête polaire du tensioactif, qui sont respectivement chargés négativement et positivement. En effet, ce type d'interaction a déjà été observé dans le cas de nombreux colorants^{31,32} tels que le méthyl orange,³³ ou le mérocyanine,³⁴ mais également pour d'autres types de composés tels que le butyl benzène sulfonate, ou même entre la tête polaire cationique du C₁₆TMA⁺ et les groupements sulfonate présents sur les cheveux humains.³⁵

En outre, l'absence d'interaction entre le groupement sulfonate lié au carbone C12 et le tensioactif pourrait être expliqué par l'encombrement stérique dû à la présence du groupement phényl. En effet, le groupement =N-NH-Ar est en rotation libre, ce qui implique que le groupement phényl peut se localiser à proximité du carbone C12, empêchant les molécules de tensioactif d'approcher de cette zone de la molécule de Red 33, comme indiqué sur la Figure 4-16.

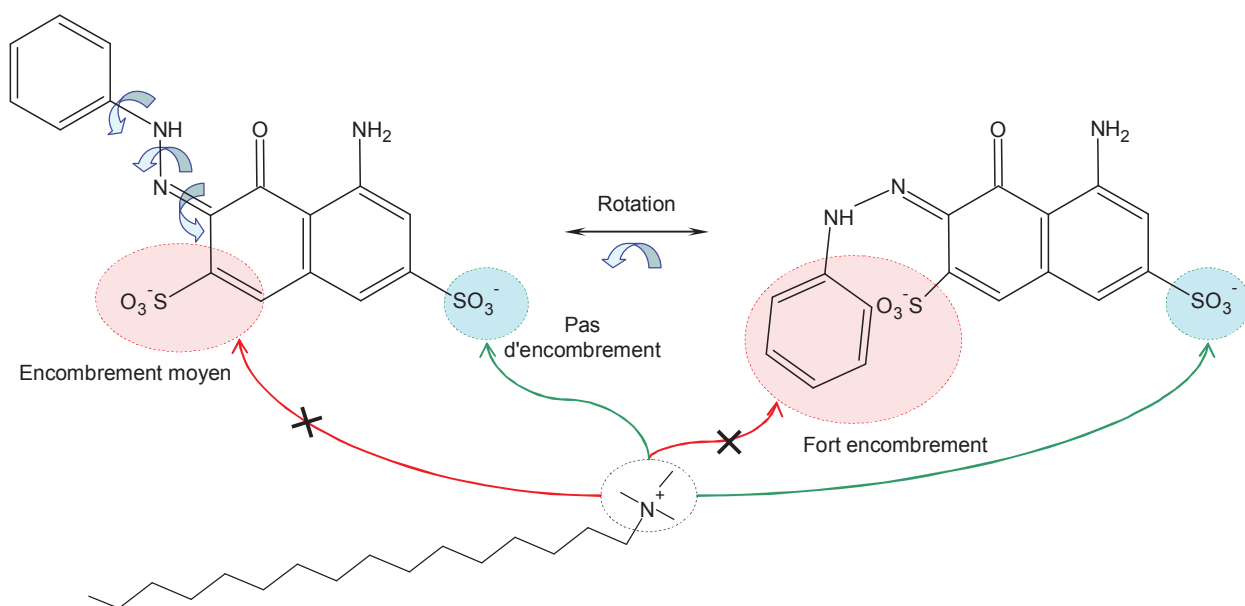


Figure 4-16 : Exemples de conformations possibles de la molécule de Red 33. Encombrement stérique des groupements sulfonate et interaction avec le tensioactif.

Ces résultats pourraient également expliquer la présence d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Red 33 ayant un rapport molaire 1:1 dans le matériau, qui a été constatée lors des caractérisations physico-chimiques et des tests de stabilité dans l'éthanol présentés précédemment. En effet, ces agrégats se formeraient préférentiellement grâce aux interactions électrostatiques présentes entre le $C_{16}TMA^+$ et le groupement sulfonate du Red 33 lié au carbone C16, celui lié au groupement C12 étant inaccessible.

3- Confirmation de l'intégrité des composants : RMN du 1H

Les matériaux SMR- V_{20} et SM-R33- V_{20} ont également été analysés par RMN du 1H en utilisant la rotation à l'angle magique (MAS, cf. § 2.III.G). Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 4-17.

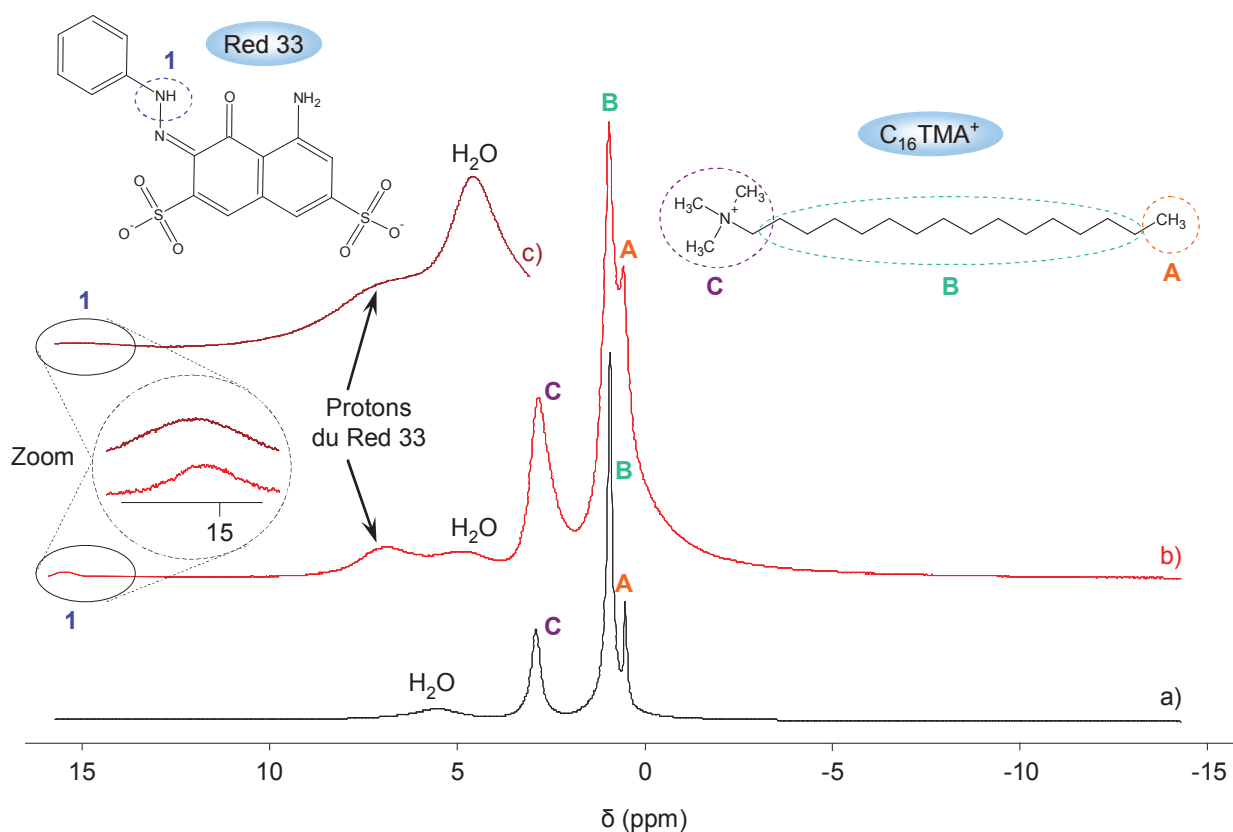


Figure 4-17 : Spectres RMN ^1H des matériaux SMR- V_{20} (a), SMR-R33- V_{20} (b) et du Red 33 pur (c)

L'attribution des résonances aux différents protons a été réalisée grâce au calcul des déplacements chimiques (δ) effectués à partir du logiciel ACDLab. Les résonances caractéristiques des molécules de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ sont visibles dans une gamme de déplacements chimiques compris entre 0 et 3,5 ppm sur les spectres RMN ^1H des matériaux SMR- V_{20} et SM-R33- V_{20} (Figure 4-17, a et b). La résonance correspondant au méthyle de bout de chaîne est visible à 0,9 ppm (A, Figure 4-17), les protons des groupements CH_2 de la chaîne alkyle du tensioactif sont détectés vers 1,3 ppm (B, Figure 4-17) et ceux de la tête polaire triméthylammonium sont observés à 3,1 ppm (C, Figure 4-17). Ces résonances sont élargies sur le spectre du matériau contenant le colorant, ce qui indique une diminution de la mobilité du tensioactif lorsque le Red 33 est encapsulé, comme cela a déjà été constaté par RMN du ^{13}C .

Les résonances ^1H caractéristiques de la molécule de Red 33 sont présentes entre 6,5 ppm et 16 ppm. La première résonance large regroupe tous les protons du colorant excepté celui du groupement $-\text{NH}$ qui se situe à 15,4 ppm (1, Figure 4-17 b et c).

La résonance présente à environ 5 ppm pourrait correspondre à des protons caractéristiques de l'eau. La présence d'eau au sein du Red 33 pur et du matériau SM-R33-V₂₀ peut être expliquée par des interactions intermoléculaires entre le colorant et les molécules d'eau au niveau des groupements sulfonate ou du groupement carbonyle (Figure 4-18).⁸

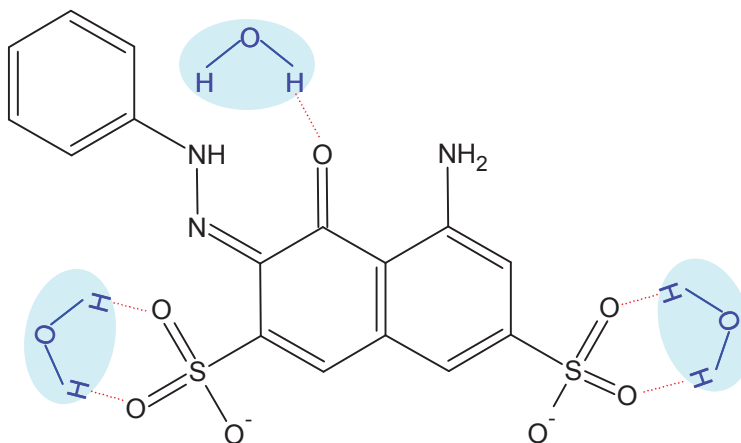


Figure 4-18 : Interaction des molécules d'eau avec le Red 33

L'attribution des résonances présentes sur le spectre RMN ¹H sera utile pour la compréhension des analyses suivantes effectuées par RMN 2D, qui permettent notamment d'obtenir des informations sur la proximité spatiale entre les différents groupements fonctionnels.

4- Localisation du colorant : Corrélations Homo- et Hétéro- nucléaires

✓ Corrélation hétéronucléaire HETCOR ¹H-²⁹Si

Afin de se concentrer sur les interactions possibles entre les différents constituants du matériau SM-R33-V₂₀, à savoir la silice, le C₁₆TMA⁺ et le Red 33, des expériences RMN 2D hétéronucléaire (HETCOR) ¹H-²⁹Si ont été effectuées. Le spectre RMN HETCOR ¹H-²⁹Si est exposé sur la Figure 4-19, ainsi que les projections des spectres ¹H et ²⁹Si.

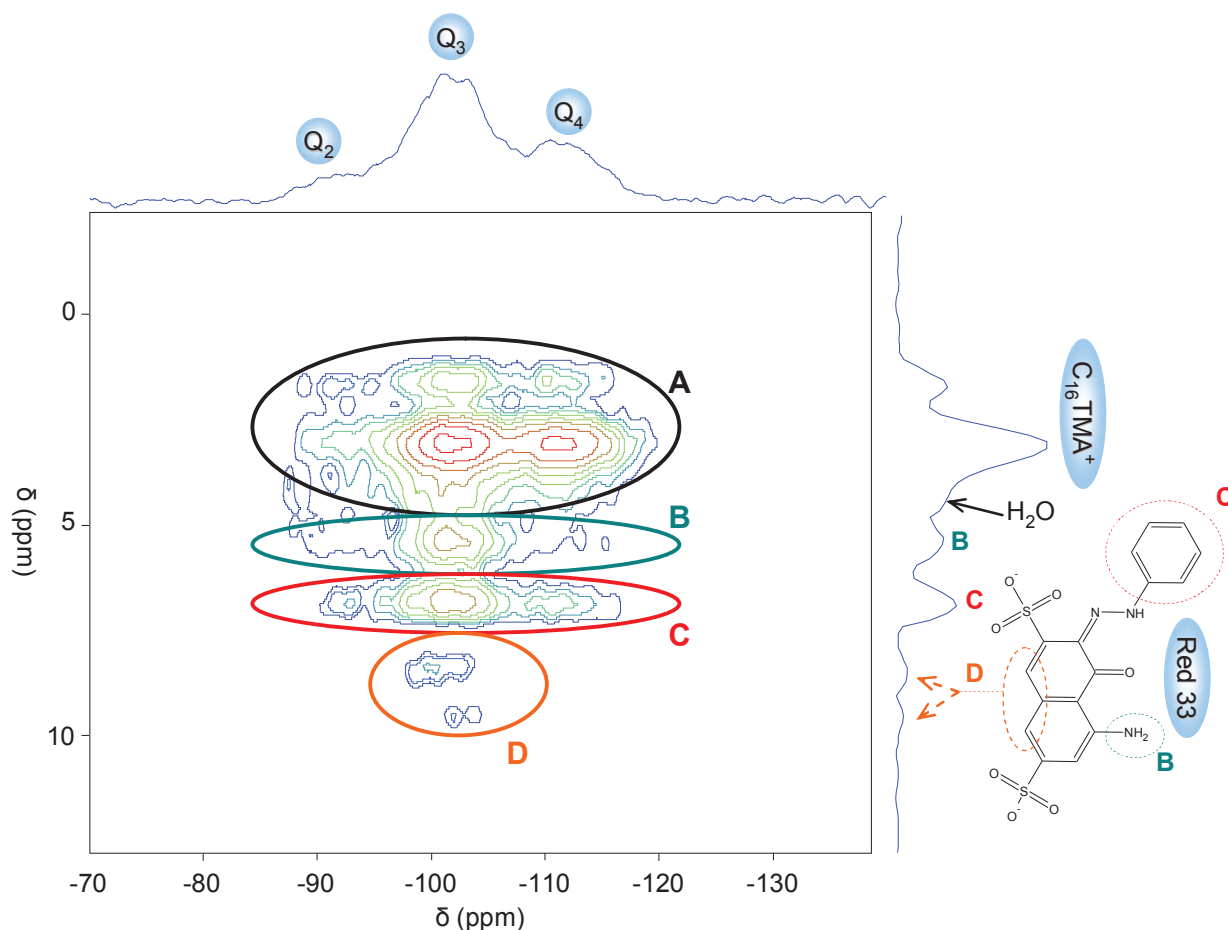


Figure 4-19 : Spectre RMN ^1H - ^{29}Si HETCOR du matériau SM-R33-V₂₀

Comme attendu, les résonances ^{29}Si caractéristiques des espèces Q₄, Q₃ et Q₂ de la silice sont présentes. Les intensités des résonances ^{29}Si sont différentes de celles de la Figure 4-14 car l'expérience HETCOR n'est pas quantitative contrairement à l'expérience MAS-Dec.

Les résonances ^1H caractéristiques du C₁₆TMA⁺ et du Red 33 sont également présentes. Il est important de noter que le spectre ^1H présenté sur la Figure 4-19 est mieux résolu que celui présenté sur la Figure 4-17, ce qui est dû au découplage homonucléaire ^1H effectué pendant l'acquisition de l'expérience à deux dimensions. Quatre zones ont pu être distinguées sur la projection ^1H grâce au calcul des déplacements chimiques (δ) effectués à partir du logiciel ACDLab. La première zone (A), entre 0 et 3,3 ppm, correspond aux protons de la molécule de tensioactif. Les trois autres zones (B, C et D) correspondent aux protons de la molécule de Red 33. Les protons de la zone B sont attribués au groupement -NH₂- du Red 33, ceux de la zone C au groupement phényle du colorant et ceux de la zone D correspondent aux autres protons de la molécule de principe actif. En outre, les résonances ^1H caractéristiques des groupements Q₂ et Q₃ de la silice, qui devraient être présentes entre 1,5 ppm et 3,5 ppm, sont masquées par les résonances ^1H du tensioactif qui sont plus intenses.^{36,37}

Ce spectre montre un premier type de corrélations entre les protons des molécules de tensioactifs à 1,3 ppm et 3,1 ppm et les signaux ^{29}Si caractéristiques de la matrice silicique (zone A, Figure 4-19). De plus, la corrélation entre les protons correspondant à la tête polaire du tensioactif à 3,1 ppm et les signaux ^{29}Si est plus intense que celle entre les protons de la chaîne hydrocarbonée du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et ces mêmes signaux, ce qui signifie que la tête polaire des tensioactifs est plus proche de la matrice silicique, comme cela a déjà été démontré dans la littérature.³⁸

En outre, plusieurs corrélations (zones B, C et D, Figure 4-19) sont détectées entre les protons aromatiques des molécules de Red 33 et les espèces Q_x de la matrice hôte, ce qui contribue à expliquer l'excellente stabilité de l'encapsulation de colorant. Une étude plus précise de ces zones montre qu'il existe de fortes corrélations entre les protons des groupements phényl (zone C) du Red 33 et toutes les espèces Q_x du réseau de silice, mais également entre les protons du groupement $-\text{NH}_2$ (zone B) du colorant et les espèces Q_3 de la silice, ce qui indique une proximité spatiale entre ces composants. De plus, il existe une corrélation unique et de très faible intensité entre les protons se situant entre les groupements sulfonate de la molécule de Red 33 (zone D) et les espèces Q_3 de la matrice, ce qui indique que cette partie de la molécule est spatialement plus éloignée de la silice.

Ces résultats permettent de supposer que les groupements phényl et $-\text{NH}_2$ sont plus proches de la matrice de silice que les protons du groupement naphthalène (zone D), qui ne subissent que de faibles interactions avec les groupements silanol du matériau inorganique.

✓ Corrélation homonucléaire HETCOR ^1H - ^1H

La corrélation hétéronucléaire ^1H - ^{29}Si a permis d'avoir une idée sur la localisation et le positionnement du colorant au sein la matrice de silice. Afin de se concentrer sur les interactions possibles entre le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et le Red 33, et ainsi de pouvoir localiser les molécules de tensioactif et de colorant au sein du matériau, des expériences RMN 2D homonucléaire ^1H - ^1H ont été effectuées. Ce type d'analyse a été préféré à la corrélation hétéronucléaire ^1H - ^{13}C dans ce cas car elle nécessite une quantité plus faible de produit et que l'analyse se fait plus rapidement. Le spectre RMN ^1H - ^1H obtenu lors de l'analyse du matériau SM-R33-V₂₀ est exposé sur la Figure 4-20, ainsi que la projection du spectre ^1H . Pour qu'une corrélation apparaisse sur ce type de spectre RMN ^1H - ^1H , il faut au minimum deux protons séparés par une distance maximum de l'ordre de 4,5 Å.³⁹

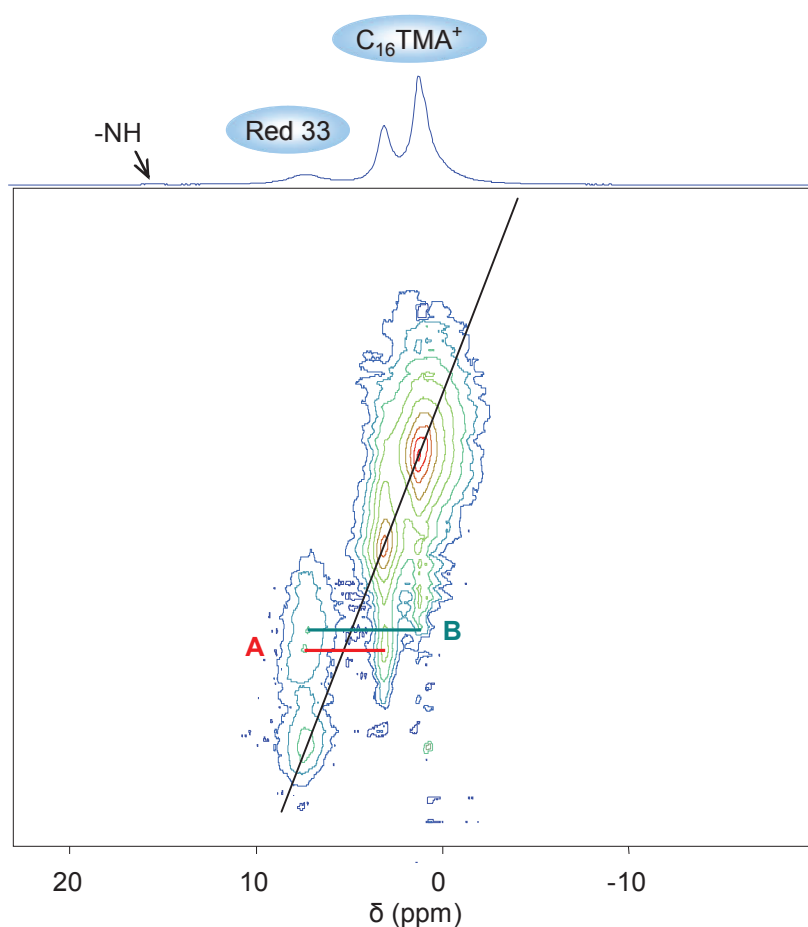


Figure 4-20 : Spectre RMN ^1H - ^1H du matériau SM-R33-V₂₀

Les résonances ^1H caractéristiques du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et du Red 33 sont présentes, comme attendu. Les autocorrélations ^1H - ^1H dues à la proximité spatiale entre les protons des groupements $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3-$ du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et aromatiques du Red 33 sont visibles sur la diagonale tracée en noir. Il est plus intéressant d'observer que des corrélations intermoléculaires ^1H - ^1H sont présentes. Elles sont représentées sur le spectre sous forme de traits horizontaux et indiquent une proximité spatiale entre les protons de la tête polaire du $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et les protons aromatiques du Red 33 (zone A) ou entre ces derniers et les protons de la chaîne alkyle du tensioactif (zone B). La présence de ces corrélations intermoléculaires prouve que ces deux molécules sont spatialement proches, ce qui est en accord avec la présence d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Red 33 mise en évidence précédemment.

Plus précisément, il est intéressant de noter que la corrélation intermoléculaire correspondant à la zone A semble plus intense que celle de la zone B, ce qui indique que les molécules de Red 33 sont vraisemblablement plus proches des têtes polaires des molécules de

tensioactif que de leurs chaînes hydrocarbonées. De plus, l'absence de toute corrélation entre le groupement -NH du Red 33, visible sur le spectre 1D vers 15 ppm, et le tensioactif indique que les interactions entre ces deux molécules ne se fait pas à travers ce groupement amine, contrairement à ce qui a été constaté dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS (cf. § 3.I.C.3). Ces résultats sont également cohérents avec ceux obtenus par RMN du ^{13}C qui indiquent une proximité spatiale entre le groupement sulfonate présent sur le cycle aromatique portant le -NH₂- du Red 33 et le tensioactif.

Ces résultats confirment qu'une proximité spatiale existe entre le tensioactif et le colorant et donc que le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et le Red 33 sont probablement en interaction. De plus, l'analyse par RMN 2D ^1H - ^1H a permis de confirmer l'hypothèse indiquant que la formation des agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Red 33 s'effectue grâce aux interactions électrostatiques entre la tête polaire du tensioactif et un des groupements sulfonate du colorant.

E- Conclusion sur l'encapsulation de Red 33

L'encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses selon la voie *in-situ* a permis d'obtenir des matériaux se présentant sous la forme de poudres rouges, agréables au toucher et ne dégageant pas d'odeur. Les caractérisations effectuées sur ces matériaux ont permis de montrer que la présence de Red 33 a un effet sur la structure et la texture du matériau, probablement due aux interactions entre les molécules de Red 33, les espèces silicate et les molécules de tensioactif dans le milieu de synthèse. Lorsqu'une étape de vieillissement est employée au cours de la synthèse, le matériau est mieux structuré. Cependant, cette structuration ne semble pas avoir d'influence sur le taux d'encapsulation, ni sur la stabilité de l'encapsulation. Il a été montré que le Red 33 et le tensioactif sont effectivement encapsulés au sein des mésopores de la matrice de silice hôte, qui présente une mésoporosité multimodale, dans laquelle les molécules de principe actif et de tensioactif subissent des interactions différentes selon leur localisation. En effet, les pores les plus gros sont remplis d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Red 33 solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits contiennent essentiellement du tensioactif. La spectroscopie RMN de ces matériaux solides a permis de suggérer une représentation de l'interface organique / inorganique, illustrée sur la Figure 4-21.

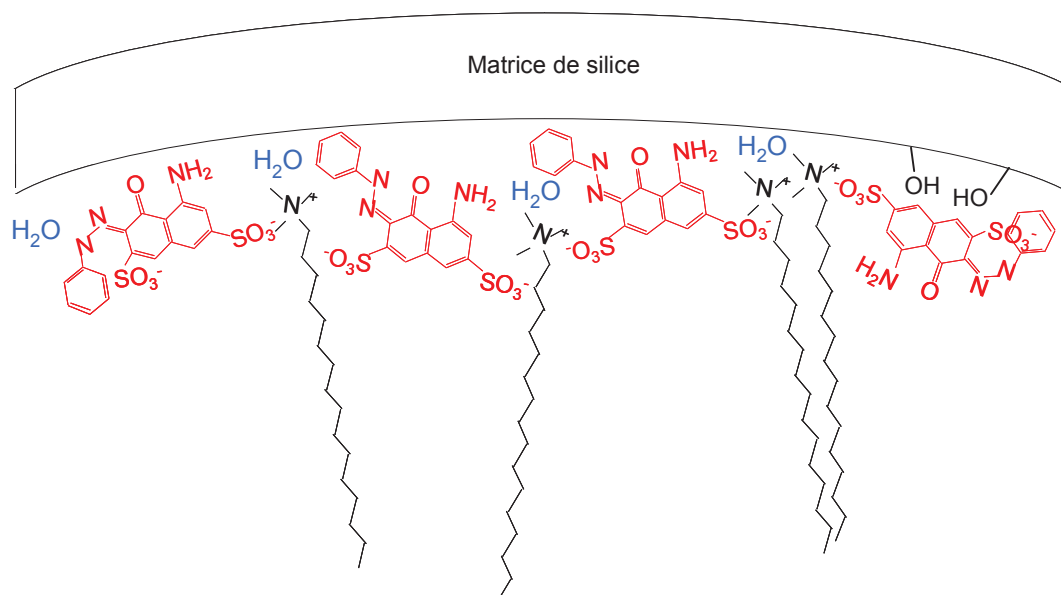


Figure 4-21 : Représentation schématique de l'interface entre le Red 33, le C₁₆TMA⁺ et la matrice de silice

Il a été montré que les molécules de colorant interagissent à la fois avec la matrice de silice hôte, à travers les groupements -NH₂ et phényle, ainsi qu'avec les molécules de tensioactif, par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques entre la tête polaire du tensioactif et le groupement sulfonate du Red 33 qui ne subit pas de contrainte d'encombrement stérique. Ces interactions multiples permettent d'expliquer l'excellente stabilité du matériau en milieu solvant.

L'étude de l'encapsulation de Red 33 ayant permis d'obtenir des résultats intéressants, des essais préliminaires d'encapsulation d'autres types de colorants synthétiques ont été entrepris.

II- Encapsulation d'autres colorants synthétiques

L'étude de l'encapsulation de Red 33 au sein de silices mésoporeuses a permis d'obtenir des résultats encourageants, c'est pourquoi des essais préliminaires d'encapsulation d'autres types de colorants au sein de matrices siliciques ont été entrepris. Les colorants étudiés sont le Red 28 (R28), le Yellow 5 (Y5), le Yellow 6 (Y6) et le Blue 1 (B1).

Le but du travail présenté dans ce chapitre est donc de décrire les propriétés des matériaux obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* de ces colorants synthétiques au sein de silices mésoporeuses. Les modes opératoires Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ (cf. § 2.II.A) ont été utilisés pour encapsuler chaque colorant et les échantillons synthétisés seront nommés SM-colorant-V_x, avec x = 20 ou 90. Comme dans le cas du Red 33, chacune des synthèses a été effectuée en introduisant dans le milieu réactionnel des pourcentages massiques équivalents à 40 % de C₁₆TMACl, 25 % de colorant et 35 % de silice, ce qui correspond à une composition molaire du gel de :

$$1 \text{ SiO}_2 ; 0,21 \text{ C}_{16}\text{TMACl} ; x \text{ colorant} ; 0,41 \text{ NaOH} ; 119 \text{ H}_2\text{O}$$

avec x = 0,052 ; 0,080 ; 0,095 et 0,054 respectivement pour le Red 33, le Red 28, le Yellow 5, le Yellow 6 et le Blue 1.

A- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation

Ce paragraphe est consacré à la description des couleurs des échantillons obtenus lors de l'encapsulation de Red 28, Yellow 5 et Yellow 6 au sein de silices mésoporeuses, ainsi que de leur composition et leur stabilité de l'encapsulation.

Dans un premier temps et pour chaque colorant, une photographie de la laque de référence et des différentes silices mésoporeuses synthétisées (Figures 4-22a à 4-24a) ainsi que leur spectre d'absorption UV-Visible (Figures 4-22b à 4-24b) sont représentés, de manière à comparer les propriétés optiques des matériaux obtenus. La composition des silices mésoporeuses (en pourcentages massiques), déterminée à partir des résultats acquis par spectroscopie de Fluorescence X et par analyse thermogravimétrique (cf. § 2.III.A), est également indiquée de façon à comparer la teneur en colorant de ces matériaux avec celle des laques de référence (Tableaux 4-6a à 4-8a).

Dans un second temps, les résultats concernant la stabilité de l'encapsulation de colorant et de tensioactif au sein de silices mésoporeuses en milieu solvant sont décrits. Les photographies des solutions et des matériaux récupérés après les tests de stabilité effectués pendant 24 heures à 45°C au sein d'une phase aqueuse à pH = 7 (Figures 4-22d à 4-24d), d'une huile minérale (Marcol, Figures 4-22c à 4-24c) ou d'éthanol (Figures 4-22e à 4-24e) sont exposés, de façon à apprécier visuellement le relargage de colorant. De plus, les pourcentages de relargage de colorant et de tensioactif au sein des silices mésoporeuses calculés lors de la mise en suspension de ces matériaux au sein de ces solvants étudiés sont indiqués (Tableaux 4-6 à 4-8, d et e). Ils ont été déterminés respectivement par spectroscopie UV-Visible et RMN ^1H (cf. § 2.III.C). Il est important de souligner que la perte de silice, déterminée par spectroscopie d'absorption atomique, est systématiquement inférieure à 1 % en masse, c'est pourquoi elle est considérée comme négligeable. La composition des matériaux obtenue en soustrayant ces pertes de tensioactif et de colorant aux quantités introduites (*analyse indirecte*, cf. § 2.III.C) est alors comparée à celle obtenue par analyses directes des solides récupérés après ces tests, de manière à valider les pourcentages de relargage déterminés (Tableaux 4-6 à 4-8, f et g). Le pourcentage de relargage en colorant des silices mésoporeuses est comparé avec celui obtenu pour la laque de référence correspondante.

Les figures et tableaux suivants résument les propriétés décrites pour les matériaux contenant du Red 28, du Yellow 5 et du Yellow 6.

Rem. : Dans les tableaux suivants, le symbole " / " apparaît dans les colonnes relatives à la laque. Il signifie que la laque ne contient ni tensioactif, ni silice. En outre, " n.d. " signifie que les analyses n'ont pas pu être réalisées.

1- Encapsulation de Red 28

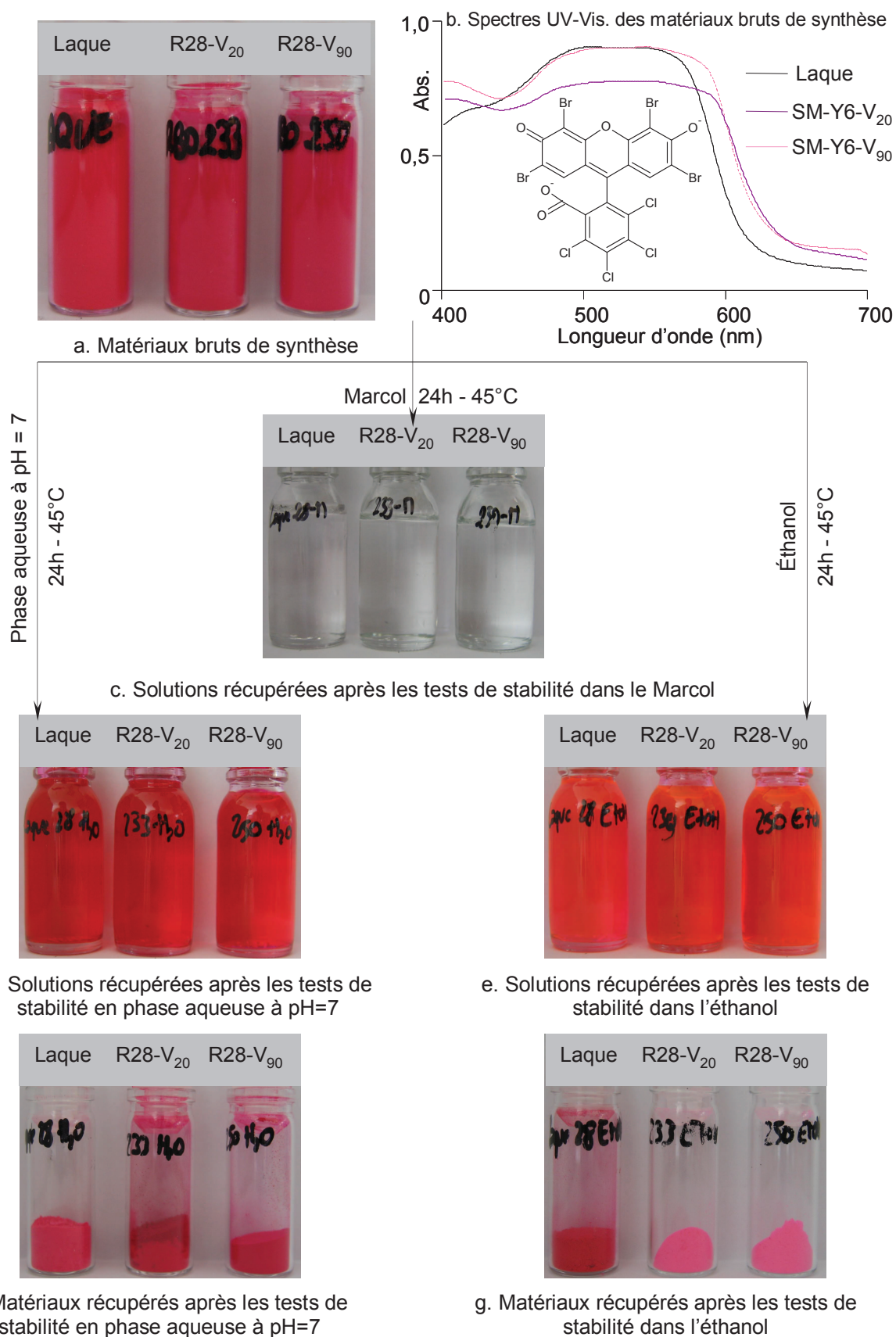
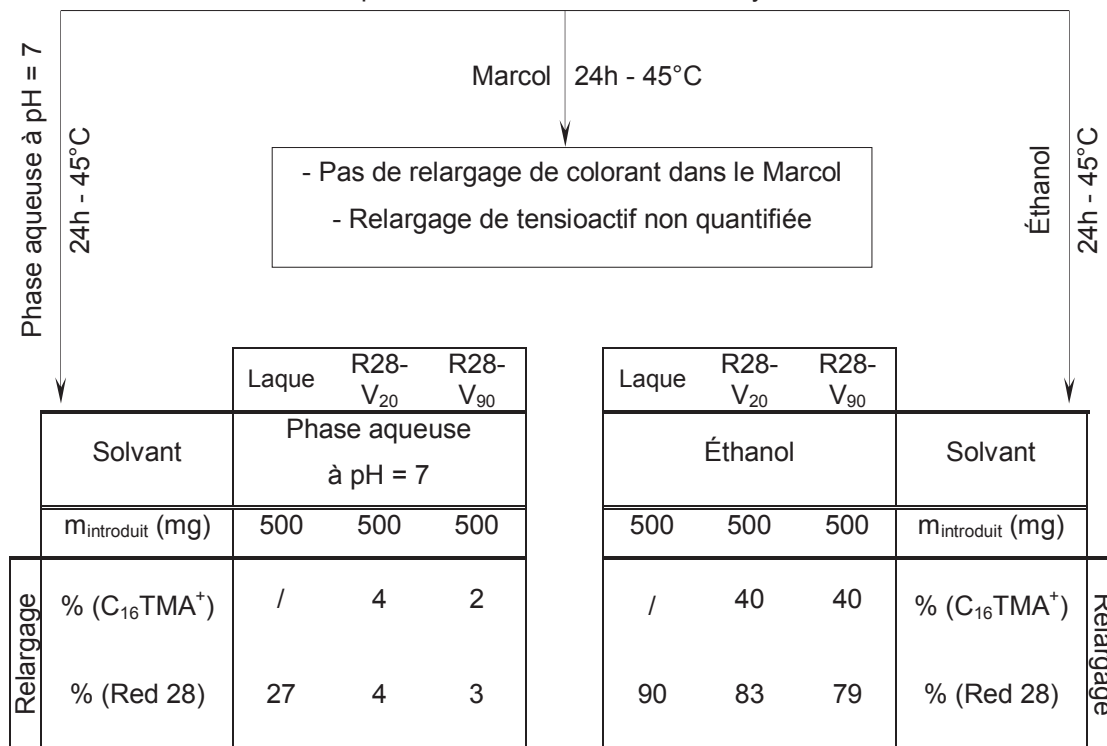


Figure 4-22 : Encapsulation de Red 28. Clichés et spectres UV-Visible des matériaux bruts. Photographies des solutions et des matériaux récupérés après les tests de stabilité

	Laque	SM-R28-V ₂₀	SM-R28-V ₉₀
Protocole	/	Voegtlin ₂₀	Voegtlin ₉₀
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	39	36
% (Red 28)	20	21	20
% (SiO ₂)	/	40	44

a. Composition des matériaux bruts de synthèse



d. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

e. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité dans l'éthanol

	Laque	R28-V ₂₀	R28-V ₉₀
Solvant	Phase aqueuse à pH = 7		
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	37	38
% (Red 28)	10	19	18
% (SiO ₂)	/	44	44
Direct			
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	37	35
% (Red 28)	14	20	20
% (SiO ₂)	/	43	45
Indirect			

f. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

Laque	R28-V ₂₀	R28-V ₉₀	
Éthanol			Solvant
/	23	24	% (C ₁₆ TMA ⁺)
/	1	1	% (Red 28)
/	76	75	% (SiO ₂)
Direct			
/	23	21	% (C ₁₆ TMA ⁺)
/	3	4	% (Red 28)
/	73	74	% (SiO ₂)
Indirect			

g. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol

Tableaux 4-6 : Encapsulation de Red 28. Composition des matériaux bruts et récupérés après les tests de stabilité. Pourcentage de relargage en milieu aqueux et éthanolique

2- Encapsulation de Yellow 5

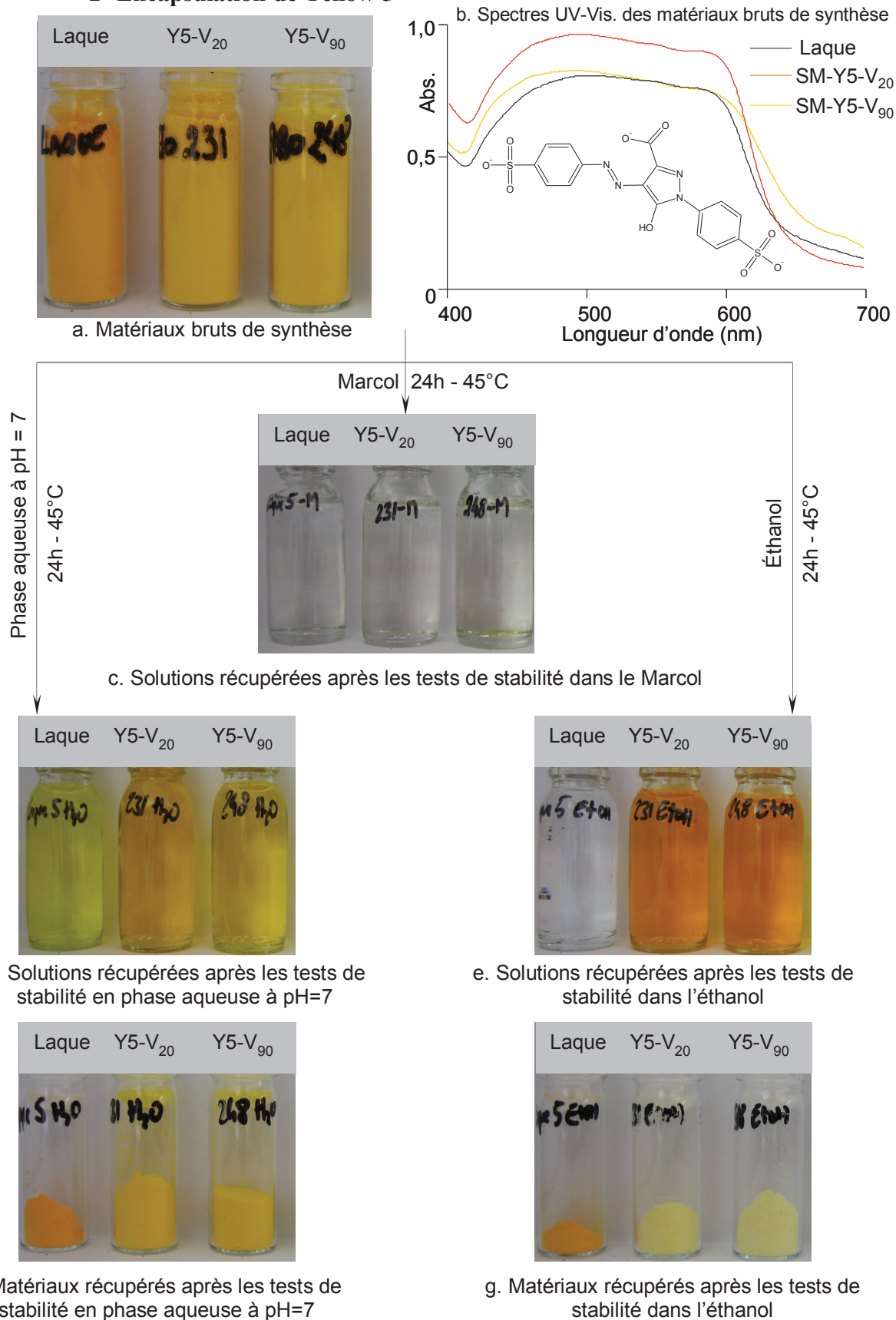
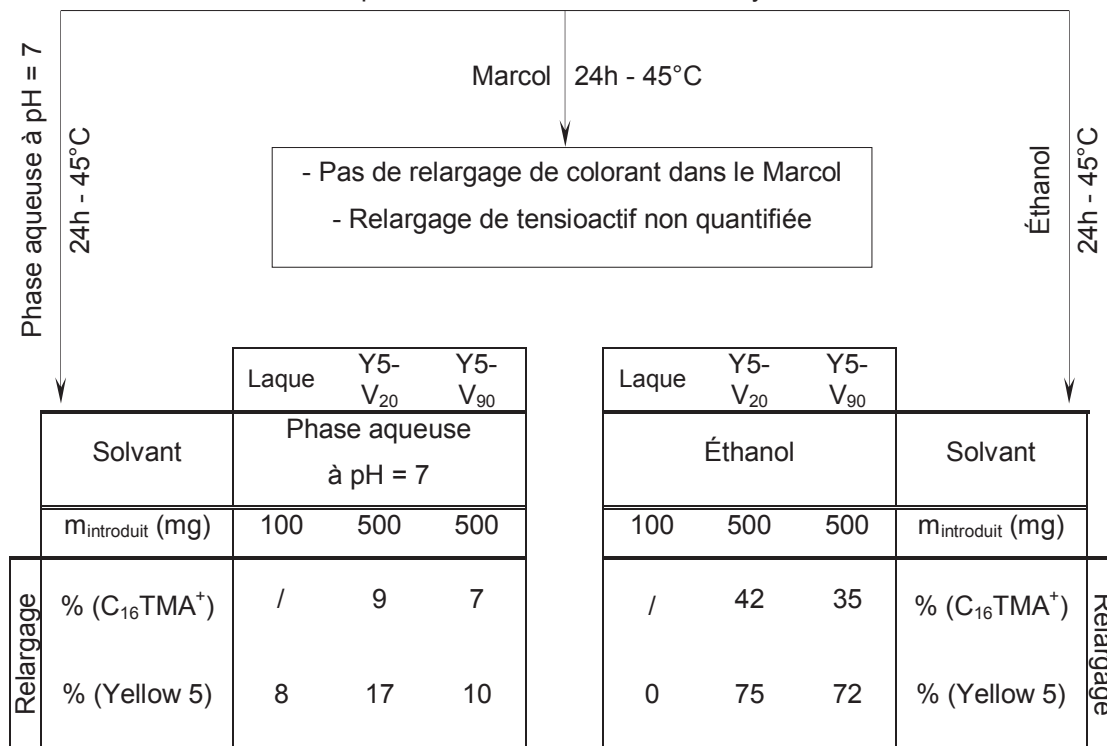


Figure 4-23: Encapsulation de Yellow 5. Clichés et spectres UV-Visible des matériaux bruts. Photographies des solutions et des matériaux récupérés après les tests de stabilité

	Laque	SM-Y5-V ₂₀	SM-Y5-V ₉₀
Protocole	/	Voegtlin ₂₀	Voegtlin ₉₀
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	30	31
% (Yellow 5)	20	15	13
% (SiO ₂)	/	55	56

a. Composition des matériaux bruts de synthèse



d. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

		Laque	Y5-V ₂₀	Y5-V ₉₀
	Solvant	Phase aqueuse à pH = 7		
	m _{introduit} (mg)	100	500	500
Relargage	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	9	7
	% (Yellow 5)	8	17	10

e. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité dans l'éthanol

		Laque	Y5-V ₂₀	Y5-V ₉₀
	Éthanol	Solvant		
	m _{introduit} (mg)	100	500	500
Relargage	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	42	35
	% (Yellow 5)	0	75	72

f. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

		Laque	Y5-V ₂₀	Y5-V ₉₀
	Solvant	Phase aqueuse à pH = 7		
Direct	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	33	28
	% (Yellow 5)	15.	11	11
	% (SiO ₂)	/	56	61
Indirect	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	29	29
	% (Yellow 5)	18	12	12
	% (SiO ₂)	/	59	59

g. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol

		Laque	Y5-V ₂₀	Y5-V ₉₀
	Éthanol	Solvant		
Direct	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	18	26
	% (Yellow 5)	/	1	1
	% (SiO ₂)	/	81	73
Indirect	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	13	20
	% (Yellow 5)	/	4	4
	% (SiO ₂)	/	83	76

Tableaux 4-7 : Encapsulation de Yellow 5. Composition des matériaux bruts et récupérés après les tests de stabilité. Pourcentage de relargage en milieu aqueux et éthanolique

3- Encapsulation de Yellow 6

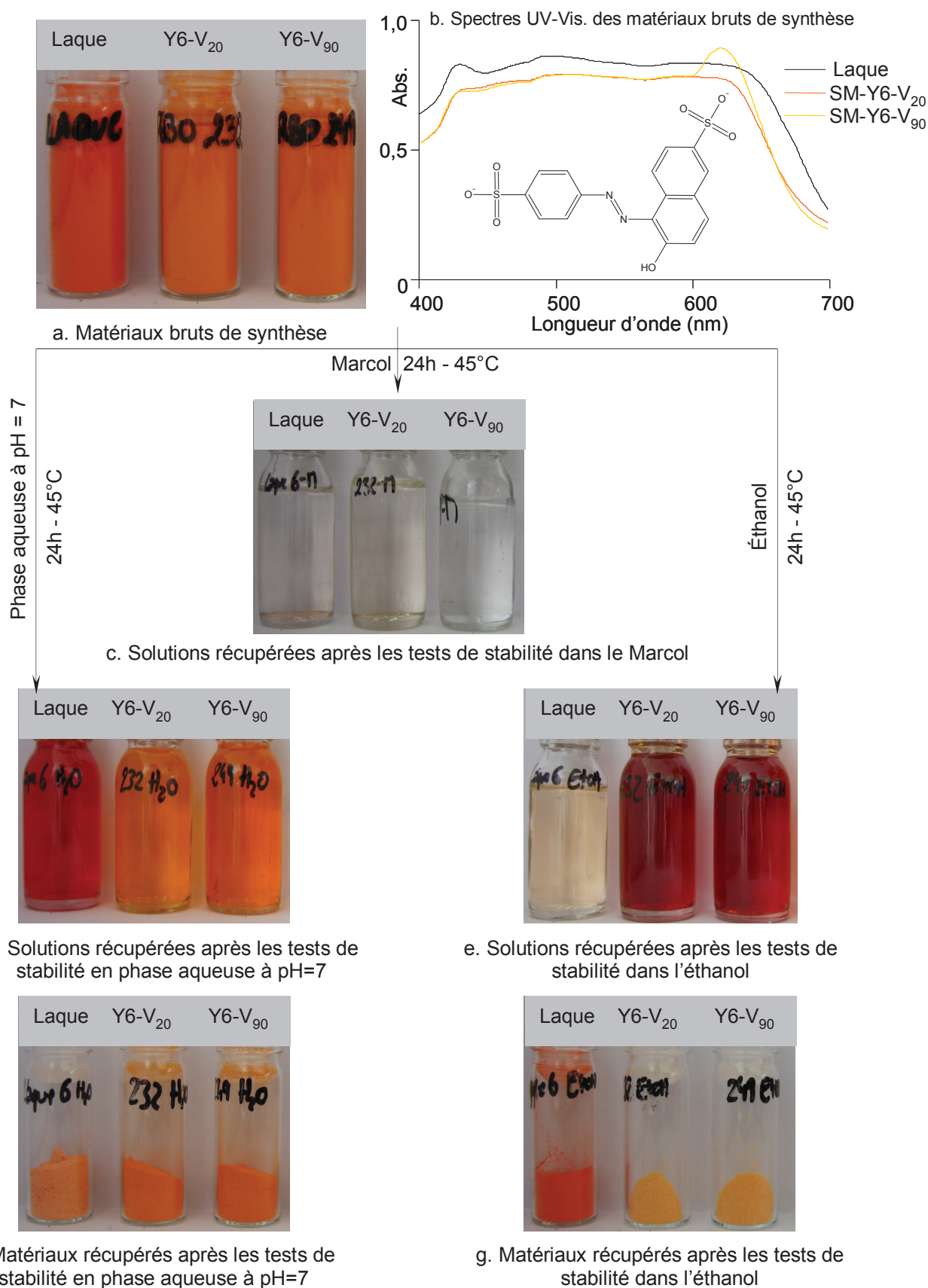
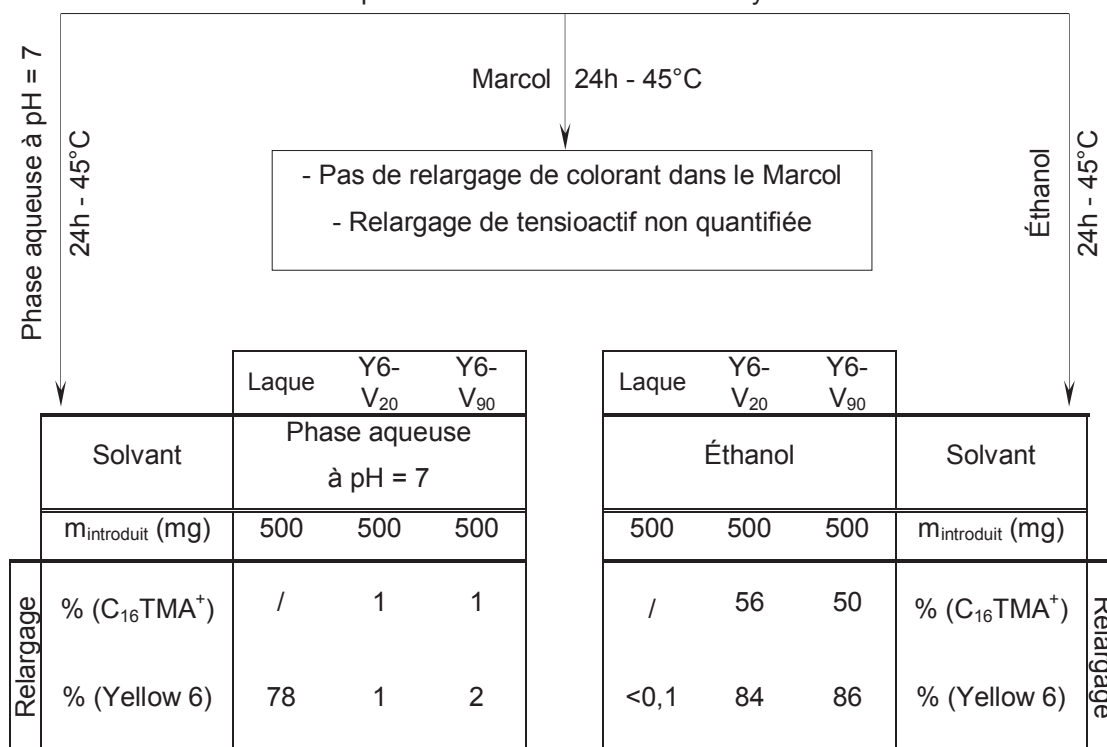


Figure 4-24 : Encapsulation de Yellow 6. Clichés et spectres UV-Visible des matériaux bruts. Photographies des solutions et des matériaux récupérés après les tests de stabilité

	Laque	SM-Y6-V ₂₀	SM-Y6-V ₉₀
Protocole	/	Voegtlin ₂₀	Voegtlin ₉₀
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	34	32
% (Yellow 6)	20	25	22
% (SiO ₂)	/	41	46

a. Composition des matériaux bruts de synthèse



d. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

e. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité dans l'éthanol

		Laque	Y6- V ₂₀	Y6- V ₉₀
Solvant		Phase aqueuse à pH = 7		
Direct	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	37	36
	% (Yellow 6)	5	19	19
	% (SiO ₂)	/	44	45
Indirect	% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	34	31
	% (Yellow 6)	4	24	21
	% (SiO ₂)	/	42	48

f. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

Laque	Y6- V ₂₀	Y6- V ₉₀		
Éthanol			Solvant	
/	20	26	% (C ₁₆ TMA ⁺)	Direct
/	2	1	% (Yellow 6)	
/	78	73	% (SiO ₂)	
/	15	16	% (C ₁₆ TMA ⁺)	Indirect
/	4	3	% (Yellow 6)	
/	81	81	% (SiO ₂)	

g. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol

Tableaux 4-8 : Encapsulation de Yellow 6. Composition des matériaux bruts et récupérés après les tests de stabilité. Pourcentage de relargage en milieu aqueux et éthanolique

4- Propriétés de ces matériaux

Les principales informations pouvant être tirées des figures et tableaux précédents sont regroupées dans ce paragraphe.

a- Aspect, couleur et composition des matériaux

Toutes les synthèses effectuées ont permis d'obtenir des matériaux se présentant sous la forme d'une poudre colorée et homogène. De plus, ils sont agréables au toucher et ne dégagent pas d'odeur, propriétés requises par le cahier des charges.

Pour chaque colorant étudié, la couleur et la composition des matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ sont similaires (voir Figures et Tableaux, partie a), ce qui indique que ces propriétés ne sont pas influencées par la présence éventuelle d'une étape de vieillissement au cours de la synthèse comme cela a déjà été constaté dans le cas de l'encapsulation de Red 33. En outre, la couleur et le taux d'encapsulation en colorant (~ 20 % en masse) des silices mésoporeuses synthétisées selon ces protocoles sont proches de ceux des laques de référence correspondantes. De plus, les spectres UV-Visible de ces échantillons ont des allures semblables, les légères différences constatées entre les spectres des silices mésoporeuses et des laques de référence ne semblant pas avoir d'influence significative sur la couleur perçue (voir Figures, partie b).

b- Stabilité de l'encapsulation en milieu solvant

✓ *Stabilité de l'encapsulation dans le Marcol*

La stabilité de l'encapsulation de colorant dans le Marcol a été étudiée. L'huile récupérée après les tests de stabilité est translucide (voir Figures, partie c) quels que soient les matériaux analysés (laques ou silices mésoporeuses), les protocoles de synthèse employés ou les colorants encapsulés. Ces résultats sont positifs car ils signifient qu'aucun relargage de colorant n'est constaté lors de la mise en solution de ces pigments dans l'huile minérale. En effet, seul un faible relargage de principe actif aurait suffi pour entraîner une coloration de l'huile minérale car tous les colorants étudiés possèdent un pouvoir colorant très élevé. De plus, l'absence de relargage indique que ce solvant lipophile ne possède pas assez d'affinité avec les colorants hydrophiles pour rompre les éventuelles interactions qui existent entre les colorants, le tensioactif et / ou la matrice silicique et donc pour provoquer le relargage. En outre, la stabilité de l'encapsulation de tensioactif au sein des silices mésoporeuses n'a pu être déterminée ni par analyse indirecte, les résonances en RMN ¹H correspondant au tensioactif

étant confondues avec celles du Marcol, ni par analyse directe, les matériaux solides engagés dans les tests de stabilité ne pouvant pas être totalement dissociés de l'huile minérale après ces tests.

✓ *Stabilité de l'encapsulation en phase aqueuse*

La stabilité de l'encapsulation a également été évaluée en phase aqueuse. La comparaison entre le relargage de colorant obtenu à partir des silices mésoporeuses et celui constaté à partir des laques de référence (voir Figures et Tableaux, partie d) montre que la stabilité de l'encapsulation de colorant est meilleure lorsque le principe actif est encapsulé au sein de silices mésoporeuses, sauf dans le cas de l'encapsulation de Yellow 5 pour lequel un relargage de colorant inférieur est observé lors des tests de stabilité effectué sur la laque. En effet, les silices mésoporeuses contenant du Red 28 ou du Yellow 6 subissent un relargage inférieur à 4 % en masse de colorant alors que les laques respectives relarguent 27 % et 78 % en masse de colorant adsorbé. En revanche, la laque contenant du Yellow 5 ne relargue que 8 % de colorant en masse alors que la silice mésoporeuse équivalente en relargue 17 % en masse.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse des solutions issues des tests de stabilité sont en adéquation avec les couleurs des matériaux solides récupérés après ces tests. De plus, les pourcentages de relargage sont également confirmés par le fait que les compositions calculées par analyses directes et indirectes sont similaires pour tous ces échantillons (voir Figures et Tableaux, partie f).

En outre, il est possible de constater que les stabilités de l'encapsulation de colorant et de tensioactif au sein des silices mésoporeuses semblent être liées entre elles et dépendantes du type de colorant encapsulé. En effet, la tendance observée dans les Tableaux (partie d) indique que plus le relargage de colorant est élevé, plus le relargage de tensioactif augmente. Le Tableau 4-9 résume les pourcentages de relargage en colorant et tensioactif pour chaque silice mésoporeuse étudiée, ainsi que les rapports molaires correspondants.

Colorant	Red 28		Yellow 5		Yellow 6	
Matériau	SM-R28- V ₂₀	SM-R28- V ₉₀	SM-Y5- V ₂₀	SM-Y5- V ₉₀	SM-Y6- V ₂₀	SM-Y6- V ₉₀
%(C ₁₆ TMA ⁺) _{relargué}	4	2	9	7	1	1
%(Colorant) _{relargué}	4	3	17	10	1	2
Rapport molaire TA / PA	2,3	1,7	1,1	1,3	1,2	1,2

Tableau 4-9 : Pourcentages de relargage en tensioactif et colorant en phase aqueuse à pH = 7 et rapports molaires correspondants

Ces résultats permettent de montrer que dans le cas de l'encapsulation de Yellow 5 et Yellow 6, des rapports molaires tensioactif / colorant environ égaux à 1 sont observés, ce qui permet de supposer que des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Yellow 5 ou $C_{16}TMA^+$ -Yellow 6 solubles ou partiellement solubles en milieu hydrophile se sont formés, probablement grâce aux interactions électrostatiques existants entre la tête cationique du tensioactif et les groupements sulfonate présents sur les molécules de colorant. Cependant, dans le cas de l'encapsulation de Red 28, le rapport molaire TA / PA n'est pas similaire et est en moyenne proche de 2, ce qui pourrait signifier que les interactions entre le $C_{16}TMA^+$ et le Red 28 sont de nature différente, ce qui est certainement dû au fait que ce colorant ne possède pas de groupements sulfonate au sein de sa structure.

En résumé, la majeure partie des composés présents au sein du matériau ne sont pas éliminés lors des tests de stabilité en phase aqueuse, ce qui semble confirmer que de fortes interactions existent entre le principe actif résiduel et le tensioactif. En effet, des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant partiellement solubles en milieu hydrophile semblent être présent au sein du matériau, ce qui peut être confirmé par des tests de stabilité en milieu éthanolique.

✓ *Stabilité de l'encapsulation dans l'éthanol*

De façon à obtenir des informations plus précises sur les interactions entre les différents constituants des matériaux et sur la nature des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant formés, des tests de stabilité en milieu éthanolique ont été effectués, bien que ce type de solvant ne soit pas utilisé pour les formulations cosmétiques de pigments. En effet, les résultats obtenus pourraient permettre de confirmer la présence agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant, de la même façon que lors de l'étude de l'encapsulation de Parsol HS ou de Red 33.

Les tests de stabilité de l'encapsulation de colorant effectués dans l'éthanol sur les silices mésoporeuses obtenus selon le protocole Voegtlin ont montré de forts pourcentages de relargage de colorant et de tensioactif (voir Figures et Tableaux, partie e). Les résultats obtenus à partir de l'analyse des solutions récupérées après les tests de stabilité sont confirmées par les couleurs des matériaux solides récupérés après les tests de stabilité (voir Figures et Tableaux, partie g). En effet, les différences d'intensité de couleur des échantillons obtenus avant et après les tests de stabilité dans l'éthanol sont à noter. De plus, la similitude entre les compositions déterminées par analyses directes et indirectes confirme également les pourcentages de relargage calculés.

Le Yellow 5 et le Yellow 6 purs n'étant pas ou peu solubles dans l'éthanol, aucun relargage de colorant ne devrait être constaté dans ce milieu, ce qui n'est le cas que pour les laques de référence contenant ces deux colorants (le Red 28 est soluble dans l'éthanol, ce qui explique le relargage élevé obtenu lors du test de stabilité effectué sur la laque de référence correspondant). Par conséquent, les pertes de principe actif et de tensioactif observées lors des tests de stabilité des silices mésoporeuses pourraient être attribuées à la solubilisation d'agrégats cristallisés de type $C_{16}TMA^+$ -colorant. Dans le but d'avoir une idée sur la composition de ces agrégats, les rapports molaires $C_{16}TMA^+$ / colorant correspondants aux pourcentages de tensioactif et de colorant relargués au cours des tests de stabilité dans l'éthanol sont consignés dans le Tableau 4-10.

Colorant	Red 28		Yellow 5		Yellow 6	
Matériau	SM-R28- V ₂₀	SM-R28- V ₉₀	SM-Y5- V ₂₀	SM-Y5- V ₉₀	SM-Y6- V ₂₀	SM-Y6- V ₉₀
%($C_{16}TMA^+$) _{relargué}	40	40	42	37	56	50
%(Colorant) _{relargué}	83	79	75	72	84	84
Rapport molaire TA / PA	1,41	1,48	1,05	0,97	1,06	0,95

Tableau 4-10 : Pourcentages de relargage en tensioactif et colorant dans l'éthanol et rapports molaires correspondants

Ces résultats permettent de montrer que, comme dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS et de Red 33 ainsi que lors des tests de stabilité effectués dans un milieu hydrophile, les rapports molaires tensioactif / Yellow 5 ou tensioactif / Yellow 6 relargués en milieu éthanolique sont proches de 1. Cependant, dans le cas de l'encapsulation de Red 28, ce rapport molaire TA / PA est légèrement plus élevé, de l'ordre de 1,5, alors qu'il était environ égal à 2 lors des tests de stabilité en milieu hydrophile. Cette différence peut être expliquée en observant les structures des molécules. En effet, la molécule de Red 28 est la seule qui ne présente pas de groupement sulfonate. Les interactions entre le $C_{16}TMA^+$ et le Red 28 sont donc probablement de nature différente que dans le cas des autres colorants. Le rapport tensioactif / Red 28 proche 2 permet de supposer que des interactions électrostatiques se produisent entre le colorant dianionique et le tensioactif cationique, comme indiqué par Hoebeke *et al.* dans le cas de colorants xanthéniques.⁴⁰ Celui-ci suggère que des interactions électrostatiques peuvent exister entre les groupements du colorant contenant un atome d'oxygène chargé négativement et la tête polaire du tensioactif.

Pour les autres colorants (Yellow 5 et Yellow 6), les rapports molaires TA / PA relargués en milieu solvant sont proche de 1, ce qui permet de supposer la formation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant au cours de la synthèse, comme dans le cas de l'encapsulation de Parsol HS ou de Red 33. Pour confirmer cette hypothèse, une synthèse de ce type d'agrégats a été réalisée pour chaque colorant, à partir d'un mélange équimolaire de ces deux composés, chauffé à 90°C pendant 24h. Il a été constaté que :

- Les colorants purs sont solubles en phase aqueuse à pH = 7 mais insoluble ou peu solubles dans l'éthanol. Le Red 28 fait figure d'exception car il est soluble dans l'éthanol, la solubilisation de ce colorant formant une solution fluorescente, ce qui explique pourquoi le Red 28 adsorbé sur la laque de référence est relargué lors des tests de stabilité effectués dans l'éthanol.
- Une proportion (variable suivant le colorant) des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant est soluble en phase aqueuse à pH = 7. En particulier, les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Yellow 5 sont plus solubles que les autres. En revanche, tous ces agrégats sont totalement solubles dans l'éthanol.

Comme dans le cas du Red 33, il est donc possible de supposer que des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant, formés au cours de la synthèse, sont présents au sein des matériaux obtenus. En effet, ces agrégats sont entièrement relargués au cours de tests de stabilité effectués dans l'éthanol. De plus, des affinités entre le $C_{16}TMA^+$ et différents types de colorants ont été décrites de nombreuses fois dans la littérature.³¹⁻³⁴ La faible solubilité de ces agrégats en phase aqueuse à pH = 7 explique les faibles pourcentages de relargage observés dans ce solvant. Le Yellow 5 fait figure d'exception car des pourcentages de relargage en tensioactif et colorant plus importants sont observés en milieu hydrophile. Cette différence trouve son origine dans le fait que les agrégats $C_{16}TMA^+$ -Yellow 5 sont plus solubles en milieu hydrophile, ce qui est probablement dû au fait que ce colorant est le plus hydrophile ($K_{ow} = -1,97$) et le plus soluble dans l'eau (300 g.L⁻¹ à 25°C) des principes actifs étudiés présentant une ou plusieurs fonctions sulfonate.

5- Cas de l'encapsulation de Blue 1

La Figure 4-25 et les Tableaux 4-11 suivants résument les propriétés optiques, les compositions et les stabilités des encapsulations des matériaux synthétisés à partir de Blue 1. Dans le cas de ce colorant, le matériau obtenu à partir du protocole Voegtlin₉₀ n'est pas présenté. En effet, la molécule de Blue 1 présente une très mauvaise stabilité thermique⁴¹ empêchant l'utilisation de l'étape de vieillissement à 90°C. En revanche, le matériau obtenu à partir d'un mode opératoire nommé Voegtlin_{20-bis} est présenté. Au cours de ce protocole, l'étape de séchage à 70°C est remplacée par un séchage à l'air libre pour éviter toute étape nécessitant une augmentation de température au cours de la synthèse.

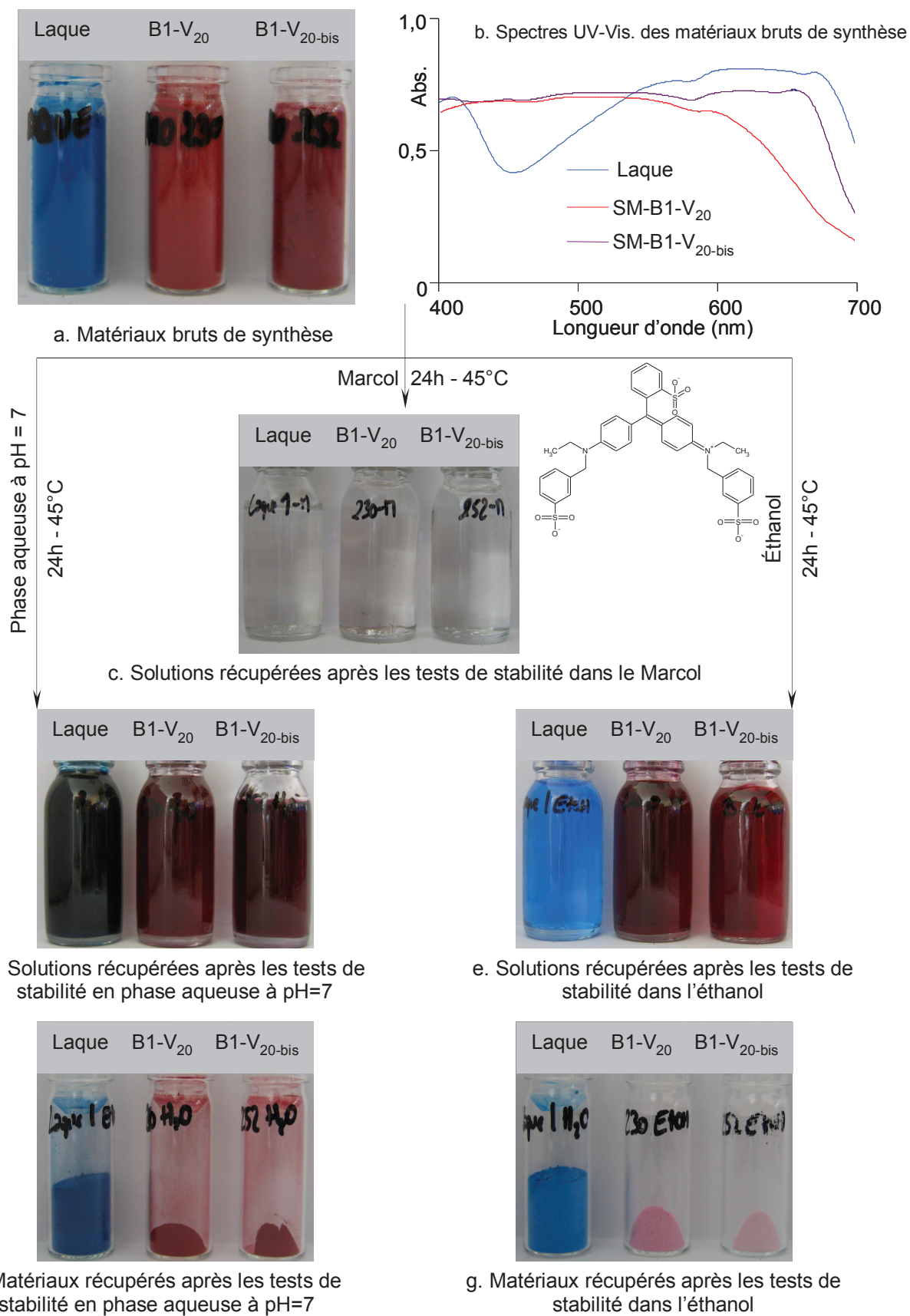
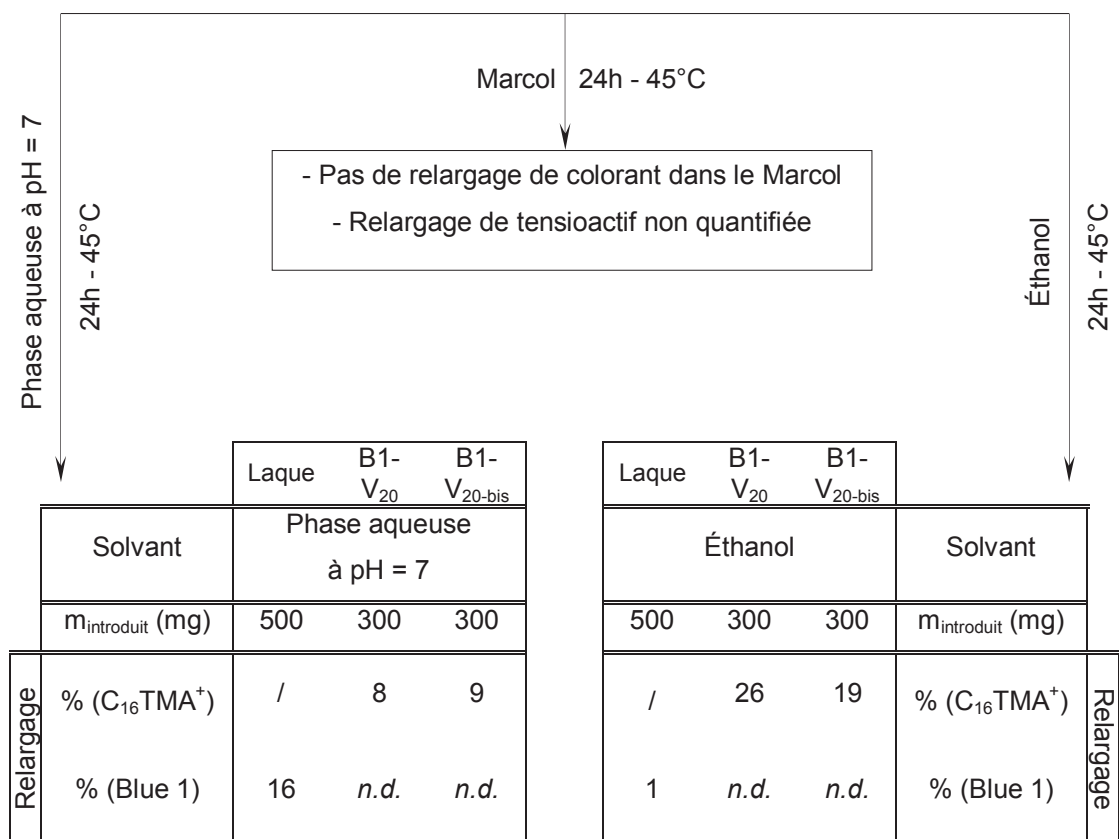


Figure 4-25 : Encapsulation de Blue 1. Clichés et spectres UV-Visible des matériaux bruts. Photographies des solutions et des matériaux récupérés après les tests de stabilité

	Laque	SM-B1-V ₂₀	SM-B1-V _{20-bis}
Protocole	/	Voegtlin ₂₀	Voegtlin ₂₀
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	39	35
% (Blue 1)	20	18	14
% (SiO ₂)	/	43	51



d. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

e. Pourcentages de relargage calculés dans les solutions récupérées après les tests de stabilité dans l'éthanol

	Laque	B1-V ₂₀	B1-V _{20-bis}
Solvant	Phase aqueuse à pH = 7		
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	36	35
% (Blue 1)	n.d.	15	9
% (SiO ₂)	/	49	56
Direct			

Laque	B1-V ₂₀	B1-V _{20-bis}	
Éthanol			Solvant
/	21	33	% (C ₁₆ TMA ⁺)
/	0,3	0,2	% (Blue 1)
/	78	66	% (SiO ₂)
			Direct

f. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité en phase aqueuse à pH=7

g. Composition des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol

n.d. : non déterminé

Tableaux 4-11 : Encapsulation de Blue 1. Composition et photographie des matériaux bruts et récupérés après les tests de stabilité. Pourcentage de relargage en milieu aqueux et éthanolique

La photographie de la Figure 4-25a montre que la laque de référence est de couleur bleue, ce qui n'est pas le cas des silices mésoporeuses. En effet, le matériau synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀ est de couleur rouge. Lors de la synthèse, la couleur du milieu réactionnel est passée du bleu au violet-rouge environ 30 minutes après l'ajout de C₁₆TMA⁺ à la solution contenant le colorant. La présence de tensioactif dans le milieu de synthèse semble donc engendrer une variation du spectre d'absorption du colorant. Ce phénomène, déjà observé lors de l'encapsulation de Red 33, est largement décrit dans la littérature^{11,12,13} et est dû à l'existence de fortes interactions entre les molécules de tensioactif et de principe actif, qui peuvent être de nature hydrophobe ou provenir des forces électrostatiques présentes entre la tête polaire du tensioactif et les molécules de colorant. Ces interactions pourraient, comme dans le cas du Red 33, être à l'origine de changements des propriétés électroniques et donc de la coloration de la molécule hôte. Cependant, la variation de couleur est trop importante pour être due uniquement à ce phénomène. En revanche, des analyses effectuées par RMN ¹H du proton (spectres non représentés) sur des solutions contenant du Blue 1 en milieu basique ont permis de montrer que la molécule peut être coupée au niveau des liaisons entourant l'atome d'azote, comme indiqué sur la Figure 4-26.

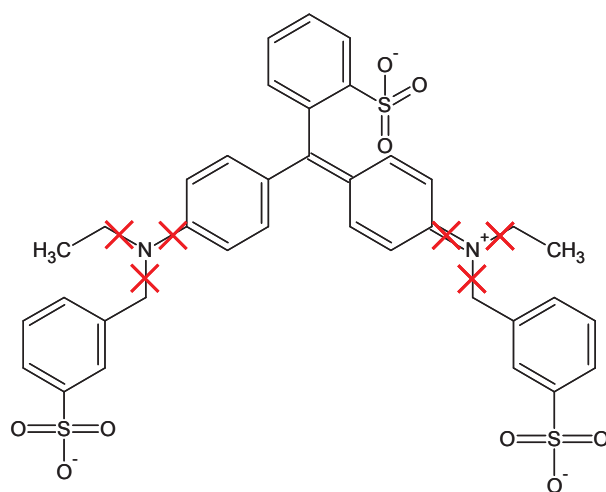


Figure 4-26 : Coupures possibles de la molécule de Blue 1 en milieu basique

Ces coupures entraînent la formation d'un grand nombre de sous-produits distincts, tels que l'éthanol, des benzosulfonates différemment substitués, etc... Par conséquent, la rupture de certaines de ces liaisons en milieu basique entraîne une perturbation de la conjugaison électronique et donc de la coloration obtenue à partir de la molécule de Blue 1. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas d'autres colorants, comme le Bleu Acide 74.⁴²

Le matériau synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀ présente une couleur rouge vif (voir Figure 4-25, matériau SM-B1-V₂₀). En revanche, le matériau synthétisé selon le mode opératoire Voegtlin_{20-bis}, sans étape de séchage à 70°C, présente une couleur violette légèrement plus ressemblante à celle du bleu de référence, ce qui indique que le séchage du matériau accentue le changement de couleur du colorant. Les spectres UV-Visible de ces trois échantillons (Figure 4-25b) confirment les différences de propriétés optiques existant entre ces matériaux.

Une perspective intéressante serait d'effectuer des synthèses à différents pH dans le but d'encapsuler le Blue 1 sans entraîner de dégradation de la molécule et donc d'obtenir des matériaux de couleur bleue. Ces synthèses devront être effectuées à des pH inférieurs à 11, qui correspond à la valeur à laquelle se dégrade le Blue 1. De plus, malgré le fait que les groupements sulfonate du Blue 1 présentent deux pKa (à des pH de 6,58 et 5,83),^{43,44} les propriétés optiques du Blue 1 sont très peu sensibles au pH du milieu lorsque celui-ci est compris entre 2 et 11.^{45,46}

La stabilité de l'encapsulation de Blue 1 au sein de silices mésoporeuses est excellente dans le Marcol, car l'huile minérale récupérée après les tests de stabilité est incolore (Figure 4-25c). En revanche, les parties d et e de la Figure 4-25 montrent que des solutions très colorées sont obtenues lors des tests de stabilité effectués au sein d'une phase aqueuse ou d'éthanol, ce qui indique qu'un relargage de colorant a lieu. La stabilité de l'encapsulation en colorant des silices mésoporeuses n'a cependant pas pu être déterminée quantitativement. En effet, les spectres d'absorption UV-Visible des solutions récupérées après ces tests présentaient des allures et des maxima d'absorption totalement différents de ceux obtenus pour les solutions contenant du colorant pur et ayant servi à établir la droite d'étalonnage. Ces différences entraînent l'obtention de valeurs aberrantes pour les taux de relargage en colorant, c'est pourquoi aucune valeur de relargage n'est mentionnée dans les parties d et e du

Tableaux 4-11. La composition des matériaux récupérés après ces tests de stabilité n'a par conséquent pas pu être calculée par analyses indirectes.

Il est cependant possible de constater qualitativement que la stabilité de l'encapsulation de colorant dans l'eau distillée est meilleure lorsque le colorant est encapsulé au sein de silices mésoporeuses. Cette stabilité est meilleure pour la laque de référence lorsque les tests de stabilité sont effectués dans l'éthanol. En outre, la stabilité de l'encapsulation de tensioactif est bonne en phase aqueuse à pH = 7, mais le relargage semble être plus élevé en milieu éthanolique, de la même façon que lors des études réalisées sur l'encapsulation des autres colorants. Ces résultats et la présence de groupements sulfonate sur

la molécule de Blue 1 permettent de supposer qu'une formation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Blue 1 a également lieu.

B- Propriétés physico-chimiques générales

Les propriétés physico-chimiques des matériaux contenant du Red 28, du Yellow 5, du Yellow 6 ou du Blue 1 et synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ ont été déterminées. Elles sont comparées à celles des matériaux de référence (SMR-V₂₀ et SMR-V₉₀), synthétisés selon les mêmes protocoles sans introduction de colorant, de façon à déterminer l'influence de ce dernier sur les propriétés des matériaux obtenus.

1- Structure : Diffraction de rayons X

L'ordre structural des matériaux synthétisés a été évalué par DRX. La Figure 4-27 représente les diffractogrammes obtenus pour les matériaux synthétisés respectivement sans et avec l'étape de vieillissement à 90°C (protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀).

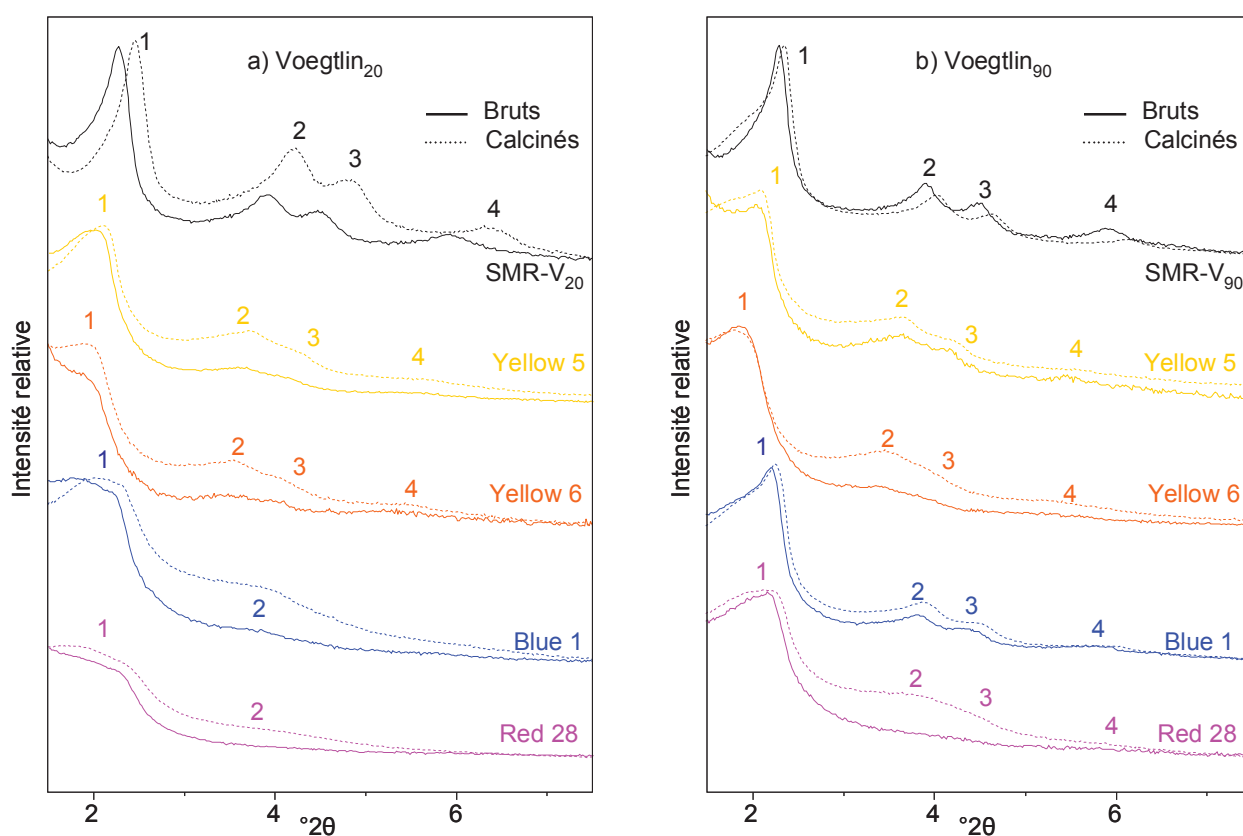


Figure 4-27 : Diffractogrammes des matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ (a) ou Voegtlin₉₀ (b), sans principe actif ou en présence de différents colorants

Les diffractogrammes des matériaux de référence bruts et calcinés font apparaître quatre réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} , d_{200} et d_{210} (Figure 4-27), caractéristiques d'une symétrie hexagonale, comme c'est le cas pour une silice mésoporeuse organisée ayant une architecture de type MCM-41.²⁷

La présence de colorant au sein du milieu réactionnel, et donc du matériau synthétisé, semble avoir diverses conséquences sur l'ordre structural du matériau. Les différences observées sur les diffractogrammes varient selon le type de colorant encapsulé et la présence éventuelle de l'étape de vieillissement à 90°C lors de la synthèse.

En effet, les matériaux synthétisés sans étape de vieillissement à partir de Yellow 5 ou 6 présentent une structure de type MCM-41, contrairement aux matériaux contenant du Blue 1 ou du Red 28 (Figure 4-27a). La présence de ces deux colorants semble, dans ces conditions de synthèse, conduire à une moins bonne organisation de la porosité. En effet, seules deux réflexions larges et de faible intensité sont visibles sur les diffractogrammes de ces matériaux bruts et calcinés, indiquant la présence d'une mésostructuration, mais qui est moins bien organisée que pour une structure de type MCM-41. Dans le cas du Red 28, ces différences peuvent être dues à l'absence de groupements sulfonate sur la molécule, qui entraînent des interactions entre le colorant, le tensioactif et / ou la silice différentes de celles rencontrées dans le cas des autres colorants.

Par ailleurs, lorsque l'étape de vieillissement est utilisée au cours de la synthèse (Figure 4-27b), les matériaux synthétisés en présence de colorant possèdent une structure de type MCM-41. Les diffractogrammes présentent cependant des pics de diffraction plus larges et moins bien résolus que dans le cas de l'échantillon de référence, ce qui est caractéristique d'un arrangement des pores moins bien organisé que celui du matériau SMR-V₉₀. La présence de colorant a donc une influence moindre sur la structure du matériau lorsqu'il est synthétisé en présence d'une étape de vieillissement. Cette dernière semble donc permettre de conserver l'ordre structural des matériaux malgré la présence de colorant, comme déjà observé dans le cas de l'encapsulation de Red 33.

Dans tous les cas, la présence de molécules de colorant semble perturber, de façon plus ou moins marquée, le système espèces silicate / C₁₆TMACl dans le milieu de synthèse, et par conséquent la formation du réseau de silice. Il en résulte la formation d'un matériau présentant un arrangement des pores moins bien organisé que celui du matériau de référence.

2- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

La porosité des matériaux étudiés, et en particulier leur surface spécifique, leur volume poreux, ainsi que leur diamètre de pores ont été caractérisés par manométrie d'adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons calcinés, non calcinés et récupérés après les tests de stabilité effectués durant 24h dans l'éthanol à 45°C sont représentées sur la Figure 4-28. La taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux de ces matériaux sont consignés dans les Tableaux 4-12 et 4-13.

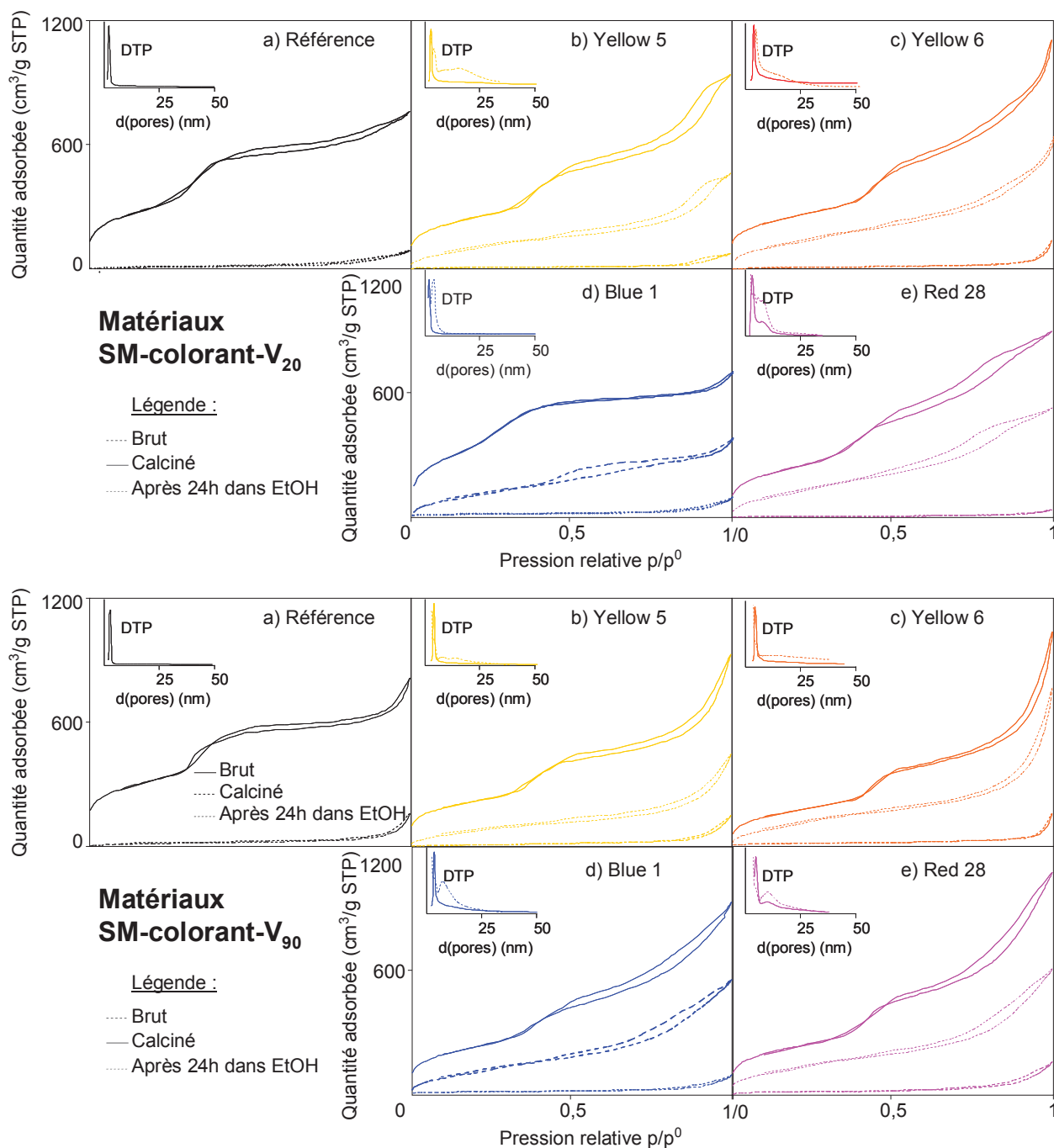


Figure 4-28 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K des matériaux synthétisés sans principe actif ou en présence de différents colorants

Colorants	Référence		Yellow 5		Yellow 6		Blue 1		Red 28	
Protocole	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	1114	1005	924	819	920	842	922	908	921	841
V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	1,04	1,06	1,34	1,33	1,59	1,55	1,34	1,29	1,31	1,57
d _{pores} (nm)	2,6	2,7	3,1	3,1	3,5	3,3	3,1	2,8	3,1	3,2
+ distribution hétérogène									7,9	8,2

Tableau 4-12 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux calcinés synthétisés selon les protocoles Voegtlin

Colorants	Yellow 5		Yellow 6		Blue 1		Red 28	
Protocole	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₂₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	454	325	443	447	425	427	468	425
V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	0,63	0,63	0,92	1,12	0,51	0,79	0,76	0,52
d _{pores} (nm)	3,3	3,2	3,1	3,7	3,7	3,2	3,4	3,8
	14,7	12,9	12,1	12,6		7,0	8,8	9,1

Tableau 4-13 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des matériaux obtenus après immersion pendant 24h dans l'éthanol à 45 °C synthétisés selon les protocoles Voegtlin

La comparaison entre les isothermes d'adsorption / désorption de ces matériaux font apparaître plusieurs similitudes avec celles obtenues dans le cas de l'encapsulation de Red 33:

- ✓ Les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux calcinés sont un mélange entre les types IV et II selon la classification de l'IUPAC.²⁸ L'inflexion de volume adsorbé à $p/p^0 = 0,4$ est caractéristique du type IV et celle observée à pression partielle plus élevée ($0,7 < p/p^0 < 0,9$) est caractéristique du type II. Ce mélange de deux types d'isothermes indique que deux populations de mésopores existent dans ce matériau.
- ✓ Les distributions de tailles de pores (DTP, inserts de la Figure 4-28) confirment la présence de petits mésopores, avec une répartition de taille des pores relativement fine centrée sur environ 2-3 nm, et de grands mésopores présentant une large distribution de taille, s'étalant de 3 nm à 30 nm.
- ✓ Les isothermes des matériaux bruts indiquent que seule une faible porosité texturale, présentant des surfaces spécifiques comprises entre 40 et 70 m².g⁻¹, est présente. Les grands mésopores observés sur les DTP des matériaux calcinés ne sont donc pas dus à la présence de porosité texturale mais représentent une partie de la porosité interne.
- ✓ Les matériaux contenant des colorants encapsulés présentent des surfaces spécifiques inférieures et des volumes poreux et diamètres des pores supérieurs à

ceux observés dans le cas des matériaux de référence (Tableau 4-12), ce qui permet de supposer que les molécules de colorants sont effectivement encapsulées au sein des pores des matériaux.

- ✓ Il y a peu d'influence du protocole sur le volume poreux et le diamètre des pores. Par contre, une diminution de la surface spécifique est observée lorsqu'une étape de vieillissement est employée au cours de la synthèse.
- ✓ Les isothermes des matériaux obtenus après lavages à l'éthanol ne possèdent pas d'inflexion de volume adsorbé vers $p/p^0 = 0,4$ et présentent des surfaces spécifiques plus faibles que celles des matériaux calcinés (Tableau 4-13) car le lavage à l'éthanol libère uniquement une partie de la porosité interne (les grands mésopores).

Ces résultats indiquent que ces matériaux présentent une mésoporosité multimodale dans laquelle les molécules de principe actif et de tensioactif subissent des interactions différentes selon leur localisation. En effet, les pores les plus gros semblent être remplis d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits contiennent essentiellement du tensioactif, mais également des traces ($< 2\%$ en masse) de colorant résiduel. De plus, ces molécules de tensioactif qui ne sont pas relarguées dans l'éthanol, subissent probablement de fortes interactions avec le réseau de silice. La présence de cette matière organique résiduelle au sein des petits mésopores explique le fait que les surfaces spécifiques des matériaux obtenus après immersion dans l'éthanol sont plus faibles que celles obtenues pour les matériaux calcinés.

3- Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux contenant les différents colorants étudiés a été observée par MEB et MET. Les Figures 4-29 à 4-32 représentent les images MEB et MET obtenues pour les matériaux SM-colorant- V_{20} bruts, ceux des matériaux calcinés ne sont pas représentés car ils sont similaires. Les clichés des matériaux de référence sont visibles sur la Figure 4-11 (MEB) et Figure 4-13 (TEM).

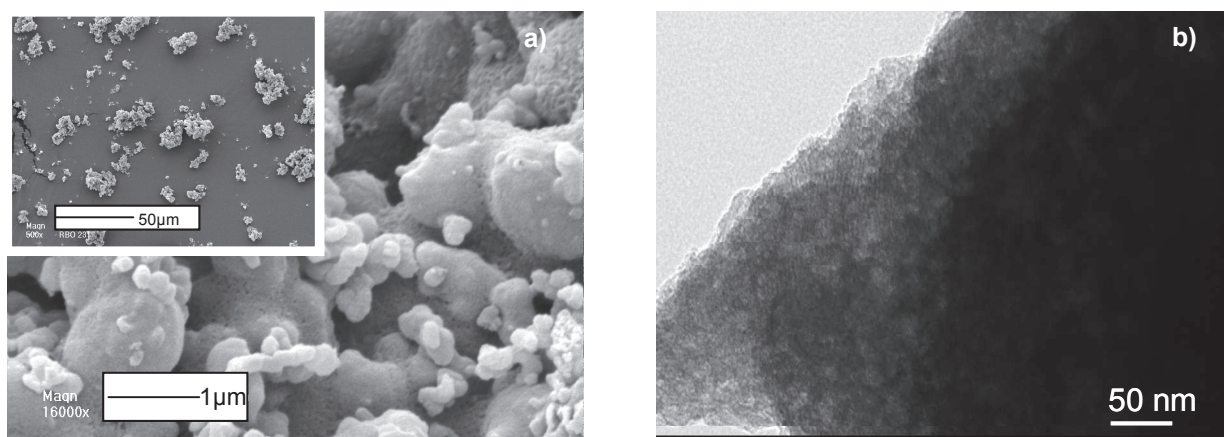


Figure 4-29 : Clichés MEB (a, grossissement 500× et 16000×) et MET (b, grossissement et 50000×) du matériau brut contenant du Yellow 5 synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀

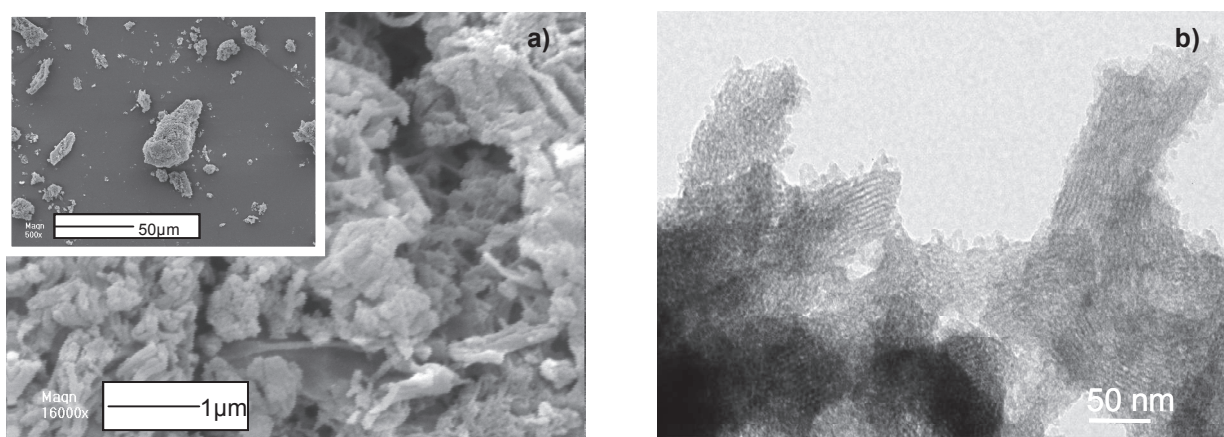


Figure 4-30 : Clichés MEB (a, grossissement 500× et 16000×) et MET (b, grossissement et 50000×) du matériau brut contenant du Yellow 6 synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀

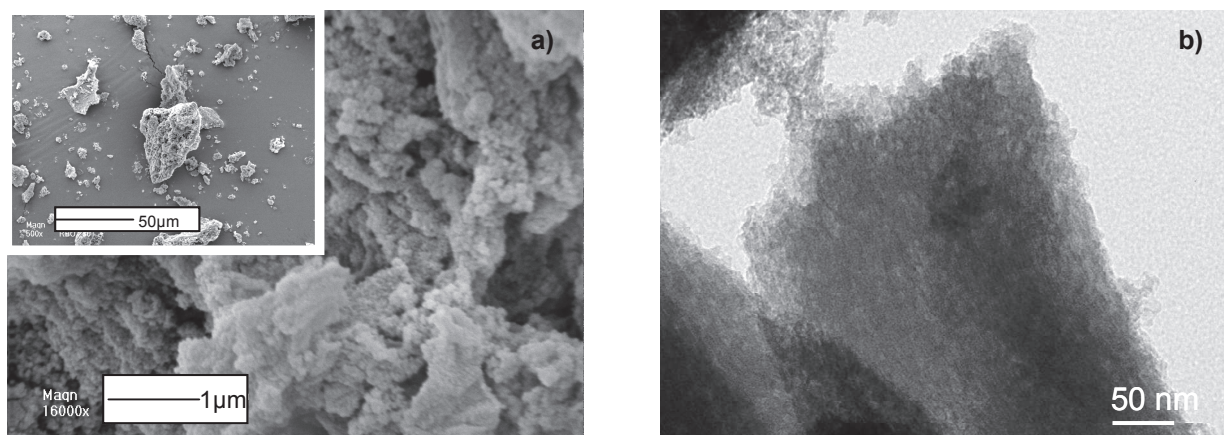


Figure 4-31 : Clichés MEB (a, grossissement 500× et 16000×) et MET (b, grossissement et 50000×) du matériau brut contenant du Blue 1 synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀

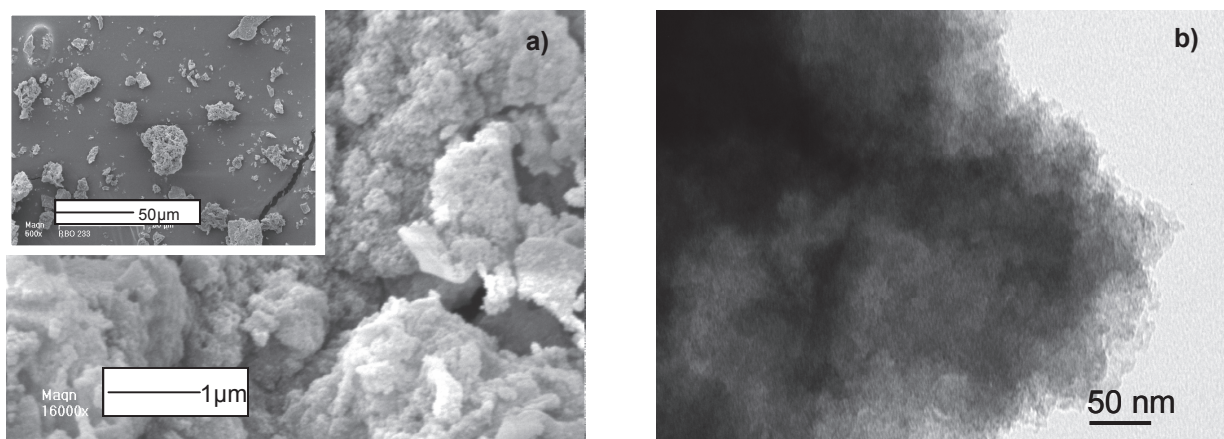


Figure 4-32 : Clichés MEB (a, grossissement 500× et 16000×) et MET (b, grossissement et 50000×) du matériau brut contenant du Red 28 synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀

De façon générale, les clichés MEB indiquent que tous les matériaux synthétisés se présentent sous la forme d'agglomérats de tailles comprises entre 2 et 40 μm, constitués de particules élémentaires. Dans la plupart des cas, ces particules élémentaires sont de formes sphériques et de tailles comprises entre 20 nm et 80 nm. Cependant, chaque matériau présente des particularités suivant le type de colorant encapsulé :

- ✓ Dans le cas de l'encapsulation de Yellow 5 selon le protocole Voegtlin₂₀ (Figure 4-29), deux populations de particules sphériques, ayant des tailles comprises entre 100 et 300 nm, sont observées. L'organisation des pores sous forme de canaux caractéristiques de la structure de type MCM-41 est clairement visible sur les clichés MET, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX.
- ✓ Les particules élémentaires des silices mésoporeuses contenant du Yellow 6 (Figure 4-30) se présentent sous la forme de fibres, de longueur et de largeur respectivement égales à environ 400 nm et 75 nm, ce qui est confirmé par les clichés MET. L'organisation des pores sous forme de canaux est également visible sur les clichés MET.
- ✓ En ce qui concerne l'encapsulation de Blue 1 (Figure 4-31), le cliché MET montre que certaines zones sont organisées sous forme de canaux, mais que la majorité de la porosité semble être désorganisée. Ces clichés permettent donc d'expliquer la présence de pics de diffraction larges sur les diffractogrammes de Rayons X.
- ✓ Les matériaux contenant du Red 28 (Figure 4-32) présente une morphologie granulaire constituée de particules quasi sphériques de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. La porosité de cet échantillon ne peut pas être clairement identifiée à partir de cette technique, étant donné qu'elle est majoritairement désordonnée.

Les informations tirées des clichés MET permettent de confirmer les résultats obtenus par DRX quant à l'organisation des pores de ces différents matériaux. En effet, les matériaux contenant du Yellow 5, du Yellow 6 possèdent des structures de type MCM-41, alors que ceux encapsulant du Blue 1 ou du Red 28 ne sont pas aussi bien organisés.

Dans le but d'avoir une idée plus précise sur les interactions entre la matrice hôte et les molécules encapsulées, ainsi que sur les conséquences de l'encapsulation sur chaque composant du matériau (colorant, tensioactif et silice), une étude préliminaire par RMN du solide a été effectuée. Cette technique de caractérisation peut également fournir des informations intéressantes sur la proximité spatiale entre chaque composant.

C- Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire

1- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si

Les matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀ ont été analysés par RMN ^{29}Si , en découplant les protons (MAS-Dec, cf. § 2.III.G) dans le but de déterminer le degré de condensation du réseau de silice et en particulier la proportion d'espèces de type Q_n , avec $2 \leq n \leq 4$ (cf. § 1.I.C). Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 4-33.

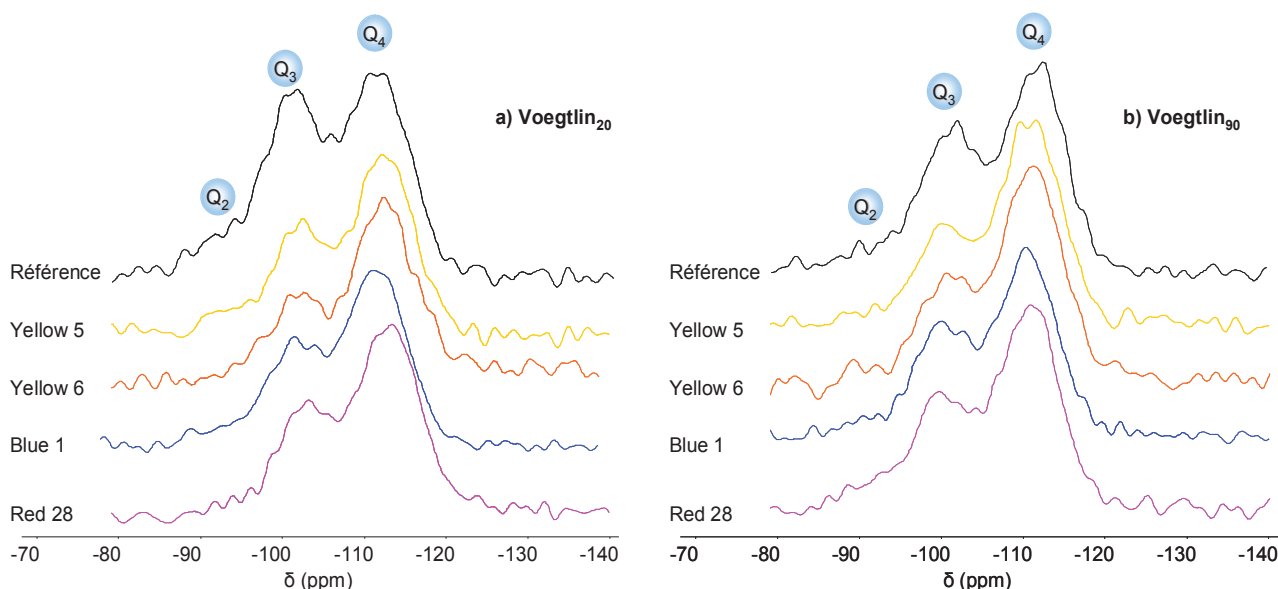


Figure 4-33 : Spectre RMN ^{29}Si MAS-Dec des matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ (a) et Voegtlin₉₀ (b)

Quel que soit le matériau analysé, trois résonances sont détectées à environ - 112 ppm, - 102 ppm et - 94 ppm. Elles correspondent respectivement à des espèces de type Q₄, Q₃ et Q₂. La déconvolution de chaque spectre, réalisée en utilisant le logiciel DMfit,²⁹ permet de déterminer l'aire de chaque signal, et donc la proportion de chaque type d'espèce Q_n (2 ≤ n ≤ 4). Le Tableau 4-14 résume les résultats obtenus.

Colorants	Aucun		Yellow 5		Yellow 6		Blue 1		Red 28	
Protocole	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀	V ₂₀	V ₉₀
% Q ₄	51	59	67	69	65	68	64	63	64	62
% Q ₃	39	33	28	25	33	30	32	34	33	32
% Q ₂	10	8	5	6	2	2	4	3	3	6

Tableau 4-14 : Proportion en Q₄, Q₃ et Q₂ des matériaux synthétisés selon les protocoles Voegtlin₂₀ et Voegtlin₉₀

Une baisse significative des espèces Q₂ est observée lorsqu'un colorant est présent au sein des matériaux, par rapport aux matériaux de référence. La proportion d'espèces Q₄ est donc plus importante pour les matériaux contenant du colorant, quel que soit celui-ci, que pour les échantillons de référence correspondants. La présence de principe actif semble ainsi réduire la proportion des espèces Q₂ et donc la quantité de défauts de la matrice (groupements silanol géminés). Par conséquent, ces résultats montrent que l'encapsulation de colorant a une influence sur le réseau de silice (quel que soit le colorant encapsulé), en accord avec les caractérisations effectuées par DRX, microscopie ou adsorption d'azote.

Pour rappel (cf. § 4.I.D.1), le matériau de référence synthétisé selon le protocole Voegtlin₉₀ possède une proportion en espèce Q₄ supérieure à celle du matériau obtenu à partir du protocole Voegtlin₂₀, et donc des proportions en espèce Q₃ et Q₂ inférieures. Cette différence montre que l'étape de vieillissement permet d'améliorer le degré de condensation de la silice, comme indiqué dans la littérature.¹

2- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C

Les matériaux synthétisés selon le protocole Voegtlin₂₀ ont été analysés par RMN du ^{13}C dans le but de confirmer l'intégrité des espèces organiques tels que le colorant ou le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et d'étudier la mobilité des molécules au sein de ces matériaux.³⁰ Ces analyses peuvent également permettre de fournir des indications sur la nature et la localisation des interactions se produisant entre le tensioactif et le colorant, qui sont à l'origine de la formation d'agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -colorant. Les figures suivantes montrent les spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS obtenus pour les silices mésoporeuses encapsulant les différents colorants étudiés, mais également ceux acquis lors de l'analyse selon cette méthode des colorants purs et du matériau de référence synthétisé sans colorant. Pour plus de clarté, un numéro a été attribué à chaque atome de carbone des composants organiques correspondants ($\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et colorant). De plus, l'attribution des résonances a été facilitée par l'acquisition de spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS avec déphasage dipolaire, permettant de distinguer les carbones quaternaires des carbones de type $-\text{CH}-$, de la même façon que lors de l'étude de l'encapsulation de Parsol HS ou de Red 33 (les spectres obtenus ne sont pas représentés).

✓ Encapsulation de Yellow 5

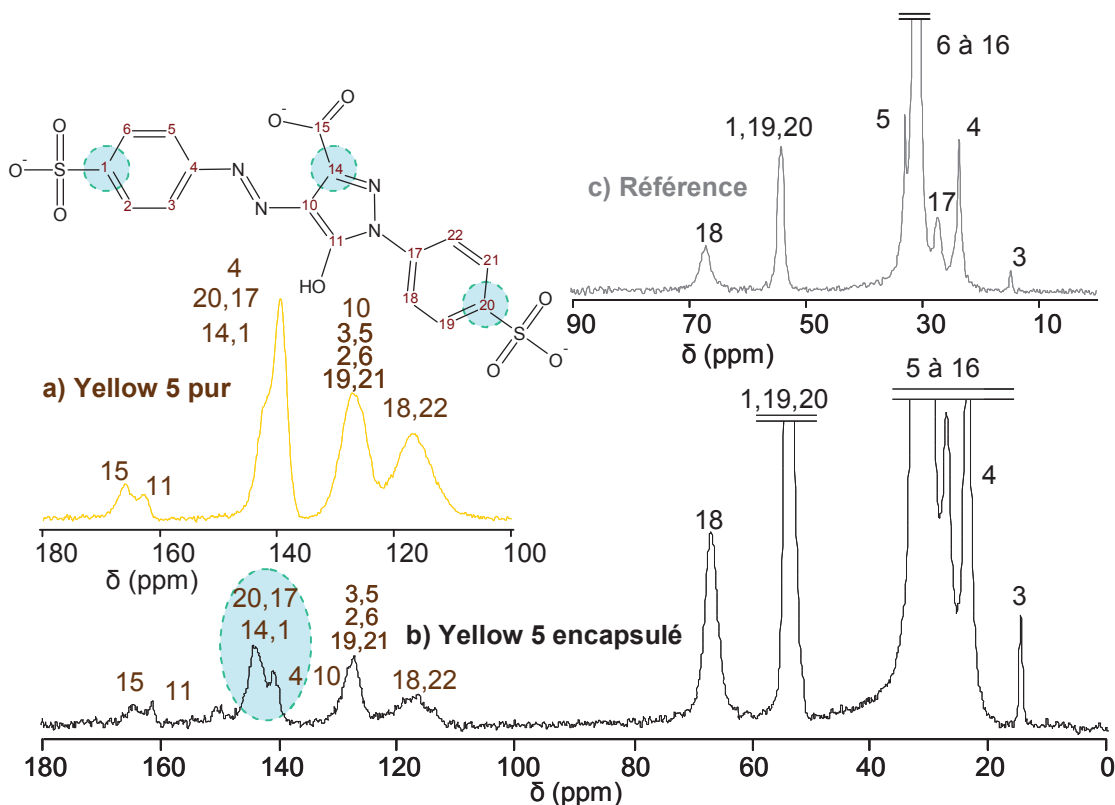


Figure 4-34 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Yellow 5 pur (a) et des silices mésoporeuses synthétisés avec (b) et sans (c) colorant selon le protocole Voegtlin₂₀

✓ *Encapsulation de Yellow 6*

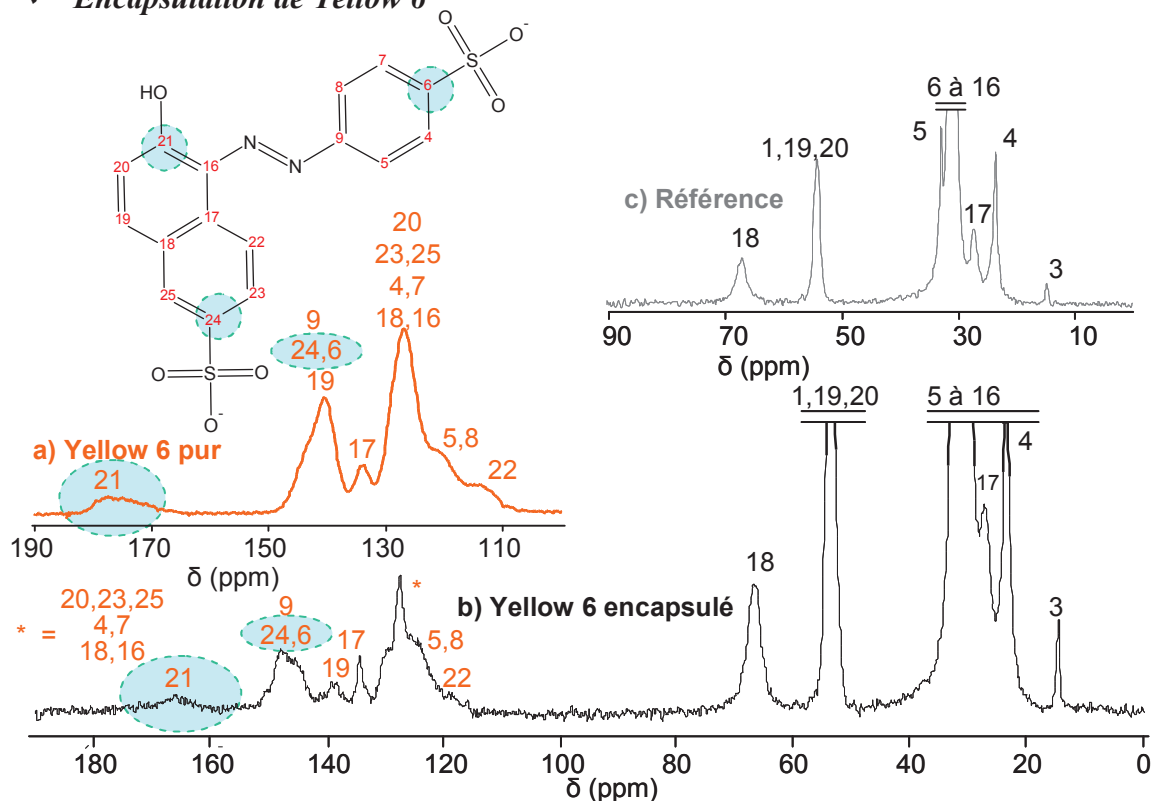


Figure 4-35 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Yellow 6 pur (a) et des silices mésoporeuses synthétisés avec (b) et sans (c) colorant selon le protocole Voegtlin₂₀

✓ *Encapsulation de Blue 1*

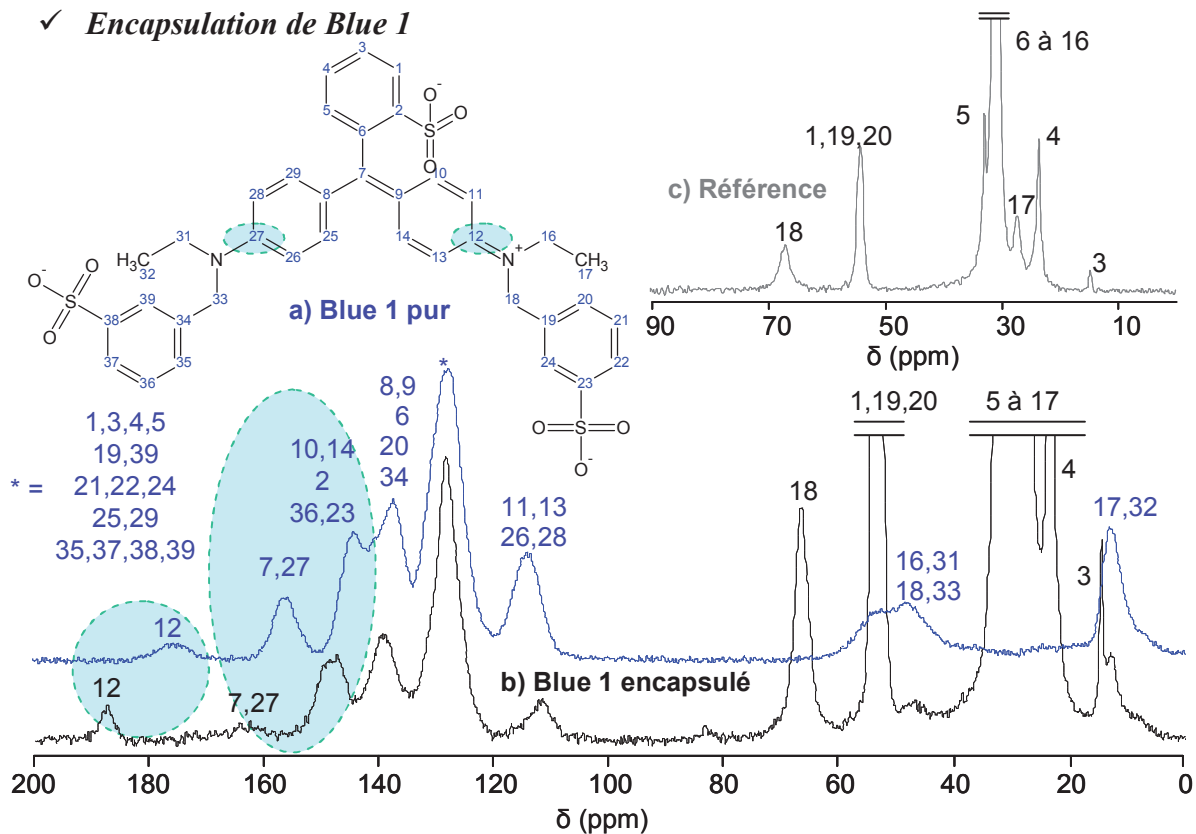


Figure 4-36 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du Blue 1 pur (a) et des silices mésoporeuses synthétisés avec (b) et sans (c) colorant selon le protocole Voegtlin₂₀

✓ Encapsulation de Red 28

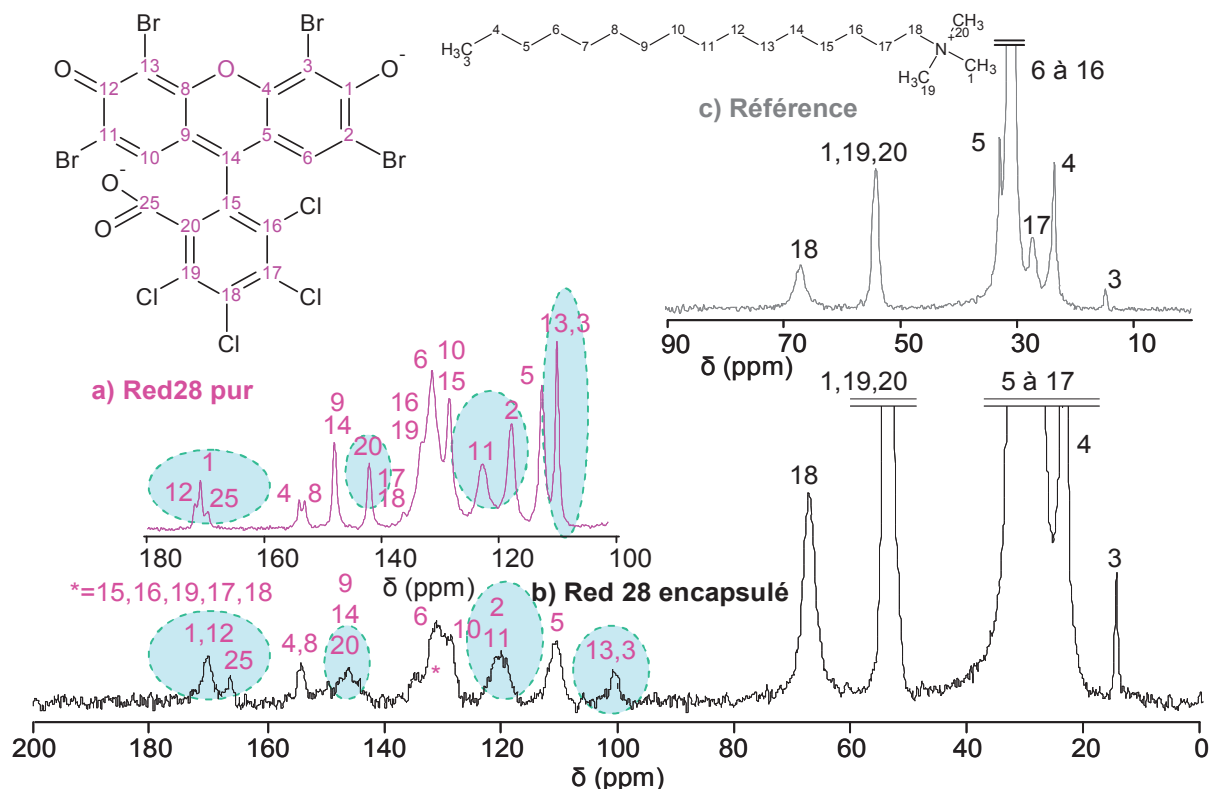


Figure 4-37 : Spectres RMN ¹H-¹³C CPMAS du Red 28 pur (a) et des silices mésoporeuses synthétisés avec (b) et sans (c) colorant selon le protocole Voegtlin₂₀

Les résonances caractéristiques et bien résolues des molécules de C₁₆TMA⁺ sont visibles dans une gamme de déplacements chimiques comprise entre 0 et 80 ppm sur les spectres RMN ¹H-¹³C des silices mésoporeuses avec ou sans colorant encapsulé (inserts b. et c. sur les figures). De plus, quelques différences sont constatées entre le spectre du matériau de référence et ceux des matériaux contenant des colorants. En effet, les résonances correspondant à la chaîne alkyle et à la tête polaire du C₁₆TMA⁺ sont sensiblement élargies et la résonance correspondant au groupement N-CH₂ (C18) est légèrement déblindée, indiquant respectivement une diminution de la mobilité du tensioactif et une modification de l'environnement du carbone C18 lorsque des molécules de colorant sont encapsulées.

Les résonances présentes entre 100 ppm et 200 ppm (et entre 0 et 60 ppm dans le cas du Blue 1) correspondent à celles induites par la présence de colorant. La comparaison entre les inserts a. et b. sur les figures montre que la partie du spectre correspondant au colorant diffère selon que le principe actif est encapsulé (inserts b) ou pur (inserts a), indiquant que l'encapsulation a un effet sur la structure du principe actif. En effet, les résonances correspondant au colorant sont dans la plupart des cas plus larges lorsque le colorant est encapsulé. Ceci pourrait indiquer une mobilité réduite du colorant au sein de la silice

mésoporeuse, qui peut être due aux interactions se réalisant d'une part avec le tensioactif (formation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant mis en évidence précédemment) et d'autre part avec la matrice silicique (cf RMN ^{29}Si , § 4.II.C.1). Ceci expliquerait la bonne stabilité de l'encapsulation de colorant et de tensioactif au sein de la silice mésoporeuse. Dans le cas de l'encapsulation de Yellow 5, l'effet inverse est observé. En effet, les résonances caractéristiques du colorant sont légèrement mieux résolues après encapsulation. Les interactions entre le colorant et les autres constituants du matériau pourraient être différentes, ce qui est cohérent avec la moins bonne stabilité observée en milieu solvant pour ce système.

Par ailleurs, certaines résonances visibles sur les spectres des colorants purs sont nettement modifiées sur les spectres des matériaux encapsulant du colorant (résonances entourées en vert sur les figures) :

- ✓ Sur la Figure 4-34 consignant les spectres obtenus au cours de l'étude de l'encapsulation de Yellow 5, un déplacement de la résonance attribuée au C15 est observé. Par ailleurs, les résonances correspondant au massif entre 140 ppm et 147 ppm sont différentes suivant que le colorant est encapsulé ou pur. Ce massif contient en particulier les résonances des carbones C1, C20 et C14, qui sont respectivement liées aux groupements sulfonate et au groupement carboxylate. Au pH de synthèse, ces groupements se trouvent sous forme anionique. Les résonances détectées entre 100 ppm et 135 ppm correspondant aux carbones des cycles aromatiques liés aux groupements sulfonate ne sont pas affectées par l'encapsulation. Les analyses précédentes ayant montré la présence d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Yellow 5 présentant un rapport molaire 1:1, une interaction entre la tête polaire du tensioactif et le groupement carboxylate du Yellow 5 (et non pas avec les groupements sulfonates) pourrait expliquer les modifications spectrales observées. Cette hypothèse, qui devra cependant être confirmée par une expérience RMN 2D 1H - ^{13}C HETCOR, peut également expliquer le comportement différent de ce colorant en terme de stabilité de l'encapsulation. En effet, il est possible que les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Yellow 5 formés à partir des interactions entre le groupement carboxylate du colorant et la tête polaire du tensioactif soient moins stables en milieu solvant que des agrégats de même type obtenus grâce aux interactions entre un groupement sulfonate et la tête polaire du tensioactif. En outre, le fait que ce groupement carboxylate soit accessible pourrait expliquer pourquoi la stabilité de l'encapsulation de la laque contenant du Yellow 5 est meilleure en phase aqueuse à pH = 7 que dans le cas des autres colorants : il y

aurait complexation entre l'aluminium de la laque et ce groupement carboxylate et donc une forte interaction entre la matrice et la molécule hôte.

- ✓ La Figure 4-35 montre que les résonances correspondant aux carbones C6 et C24 du Yellow 6 sont différentes sur les spectres a. et b. Ces deux carbones sont liés à des groupements sulfonate qui pourraient interagir avec la tête polaire du tensioactif. Il n'est cependant pas soit possible de savoir lequel de ces deux groupements interagit avec le tensioactif pour former des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Yellow 6 présentant un rapport molaire TA / PA environ égal à 1. De plus, la résonance correspondant au carbone (C21) subit également un fort décalage entre ces deux spectres. Cette variation de position peut être due à la présence de liaisons hydrogène au sein du Yellow 6 pur, ce qui implique un déplacement des résonances vers les bas champs.
- ✓ Dans le cas de l'encapsulation de Blue 1 (Figure 4-36), les résonances ne sont pas bien résolues, ce qui empêche d'étudier ces spectres de façon précise. Il est cependant possible de constater que la résonance correspondant au carbone C12 est plus fine et nettement décalée sur le spectre de la silice mésoporeuse alors que celles correspondant aux carbones C7, C27, C10, C2, C36 et C23 sont légèrement décalées. Ces décalages reflètent certainement la dégradation de la molécule de Blue 1 en milieu basique mise en évidence par RMN 1H en solution (cf Figure 4-26). Les résonances les plus affectées par l'encapsulation sont celles correspondant aux carbones C12 et C27 voisins d'un atome d'azote. Ceci pourrait indiquer qu'une partie des molécules de Blue 1 présentes au sein du milieu réactionnel ont été dégradées à ce niveau. De plus, malgré ces éventuelles coupures, les résonances correspondant aux groupes alkyl (C16, C17, C18, C31, C32 et C33) et à tous les carbones aromatiques semblent être présentes sur le spectre du matériau contenant du Blue 1 encapsulée.
- ✓ En ce qui concerne l'encapsulation de Red 28, plusieurs résonances sont décalées (Figure 4-37). En particulier, les résonances correspondant aux carbones C1, C12 et C25 sont différentes suivant que le colorant est pur ou encapsulé. Ces trois carbones correspondent aux trois atomes susceptibles de porter un atome d'oxygène chargé négativement. En effet, le carbone C25 appartient à un groupement carboxylate alors que les carbones C1 et C12 sont équivalents étant donné que la molécule est symétrique, c'est pourquoi ils peuvent tous deux porter un atome d'oxygène chargé négativement. En outre, les résonances des carbones C20, C2 et C3 ainsi que C11 et C13, qui sont respectivement voisins des carbones C25, C1 et C12, sont également

significativement différentes suivant que le Red 28 est pur ou encapsulé. Ces différences permettent de supposer que les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Red 28, qui présentent un rapport molaire TA / PA environ égal à 2, se forment grâce aux interactions électrostatiques entre la tête polaire du tensioactif et les deux groupements anioniques de la molécule de Red 28. En outre, la mauvaise stabilité de l'encapsulation de la laque contenant du Red 28 en phase aqueuse à pH = 7 malgré la présence d'un groupement carboxylate peut être expliquée par le fait que ce groupement est moins accessible que celui présent sur la molécule de Yellow 5. La complexation entre l'aluminium de la laque et ce groupement carboxylate est donc difficile, empêchant la présence de fortes interactions entre la matrice et le colorant.

Toutes ces observations permettent de confirmer la présence de fortes interactions entre les colorants et le $C_{16}TMA^+$ et / ou la matrice de silice et appuient donc l'hypothèse de formation de complexe du type $C_{16}TMA^+$ -colorant dans le cas de l'encapsulation de Yellow 5, Yellow 6 et Red 28.

III- Conclusion sur l'encapsulation de colorants synthétiques

L'encapsulation de colorants synthétiques au sein de silices mésoporeuses selon la voie *in-situ* a permis d'obtenir des matériaux possédant un taux d'encapsulation en colorant élevé (~ 20 % en masse) et se présentant sous la forme de poudres colorées, agréables au toucher et ne dégageant pas d'odeur. L'utilisation d'une étape de vieillissement au cours de la synthèse n'a pas d'influence sur ces propriétés. Les couleurs des matériaux obtenus sont conformes au cahier des charges, excepté dans le cas de l'encapsulation de Blue 1. En effet, ce colorant est très sensible aux conditions expérimentales et en particulier aux milieux basiques, c'est pourquoi la molécule est coupée lors des synthèses effectuées selon le protocole Voegtlin qui nécessite l'utilisation de silicate de sodium et donc d'un milieu basique.

Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur les matériaux synthétisés selon le protocole Voegtlin₂₀ ont permis de montrer que la présence de colorants a un effet plus ou moins marqué sur la structure et la texture du matériau suivant le colorant encapsulé. En effet, la présence de Yellow 5 ou de Yellow 6 dans le milieu de synthèse permet d'obtenir des matériaux présentant une structure de type MCM-41 alors que les autres colorants impliquent la synthèse de matériaux désordonnés ou mal organisés. La présence d'une étape de vieillissement au cours de la synthèse semble cependant permettre d'améliorer l'organisation

de la porosité car tous les matériaux synthétisés selon le protocole Voegtlin₉₀ présentent une structure de type MCM-41.

Ces caractérisations ont également permis de confirmer que les molécules de colorant et de tensioactif sont effectivement encapsulées au sein des mésopores de la matrice de silice hôte, qui présente une mésoporosité multimodale au sein de laquelle les molécules de principe actif et de tensioactif subissent des interactions différentes selon leur localisation. En effet, les pores les plus gros sont remplis d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant solubles dans l'éthanol, tandis que les pores les plus petits contiennent majoritairement du tensioactif et une très faible quantité de colorant insolubles dans l'éthanol.

La spectroscopie RMN des matériaux solides a permis de confirmer la présence de ces espèces organiques au sein de la silice mésoporeuse, de localiser les zones où se produisent les interactions entre les colorants, les tensioactifs et la silice mais également de proposer un schéma possible de l'interface organique / inorganique dans le cas de l'encapsulation de Red 33. Les interactions tensioactif-colorant, de type électrostatique, se produisent en général entre la tête polaire du tensioactif et les groupements sulfonate des molécules de colorant, lorsque celui-ci en possède un. Dans le cas du Yellow 5, les interactions s'effectuent avec le groupement carboxylate, de même que dans le cas du Red 28 pour lequel la tête polaire du tensioactif est également en interaction avec les atomes d'oxygène chargés négativement.

Les interactions fortes entre le principe actif et le tensioactif sont à l'origine de la formation des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant et ainsi de la bonne stabilité de l'encapsulation de colorant en milieux hydrophile.

En outre, les synthèses permettant d'obtenir les matériaux SM-colorant- V_{20} ont été reproduites à plus grande échelle (~ 200 g) dans le but d'avoir suffisamment de produit pour effectuer des essais de formulation cosmétique. Les premiers résultats de formulation obtenus montrent des propriétés cosmétiques prometteuses, avec notamment un gain de brillance des produits formulés.

L'étude de l'encapsulation de colorants synthétiques au sein de silices mésoporeuses pourra être approfondie en complétant les analyses effectuées par RMN du solide des matériaux contenant du Yellow 5, du Yellow 6 ou du Red 28. De plus, une optimisation du protocole de synthèse, et en particulier une étude sur le pH du milieu réactionnel, devra être réalisée pour permettre d'obtenir des matériaux de couleur bleue lors de l'encapsulation de Blue 1.

Références bibliographiques du Chapitre 4

- ¹ Taralkar, U.S.; Kasture, M.W.; Joshi P.N. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69, 2075.
- ² Zollinger, H. *Colour Chemistry. Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*; VCH: Weinheim, 1991; 45.
- ³ Almeida, M. R.; Stephani, R. ; Dos Santos, H. F.; de Oliveira, L. F. C. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 526.
- ⁴ Kelemen, J. *Dyes Pigm.* 1981, 2, 73.
- ⁵ Kelemen, J.; Moss, S. H.; Sauter, T.; Winkler, *Dyes Pigm.* 1982, 3, 27.
- ⁶ Ball, P.; Nicholls, C. H. *Dyes Pigm.* 1982, 3, 26.
- ⁷ Liebermann, C. *Chem. Ber.* 1883, 16, 2858.
- ⁸ Özen, A.S.; Doruker, P.; Aviyente, V. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 13506.
- ⁹ Hartley, G.S. *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 648.
- ¹⁰ Tavcer, P.F. *Dyes Pigm.*, 2004, 63, 181.
- ¹¹ Göktürk, S. *J. Photoch. and Photobio. A*, 2005, 169, 115.
- ¹² Akbas, H.; Taner, T. *Spectrochim. Acta A*, 2009, 73, 150.
- ¹³ Gao, H.W.; Wang, N.; Li, Y.C. *J. Appl. Spec.* 2003, 70, 848.
- ¹⁴ Sarkar, M.; Poddar, S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 221, 181.
- ¹⁵ Sarkar, M.; Poddar, S. *Spectrochim. Acta A* , 1999,55, 1737.
- ¹⁶ Sabate, R.; Gallardo, M.; de la Maza, A.; Estelrich, J. *Langmuir* 2001, 17, 6433.
- ¹⁷ Sabate, R.; Gallardo, M.; Estelrich, J. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 233, 205.
- ¹⁸ Hoppe, R.; Ortlam, A.; Rathousky, J.; Schulz-Ekloff, G.; Zukal, A. *Microporous Materials*, 1997, 8, 267.
- ¹⁹ Ganschow, M.; Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, 3, 299.
- ²⁰ Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 300, 88.
- ²¹ Simoncic, B.; Span, J. *Dyes Pigments*, 1998, 36, 1.
- ²² Diaz Garcia, M.E.; Sanz-Medel, A. *Talanta*, 1986, 33, 255.
- ²³ Caetano, W.; Tabak, M. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000,225, 69.
- ²⁴ Tavcer, P.F.; Span, J. *Text. Res. J.*, 1999, 69, 278.
- ²⁵ Minch, M.J.; Shah, S.S. *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3252.

- ²⁶ Voegtlin A.C.; Matijasic A.; Patarin J.; Sauerland C.; Grillet Y.; Huve L. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 137.
- ²⁷ Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- ²⁸ Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- ²⁹ Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; LeCalvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujol B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40, 70.
- ³⁰ Babonneau, F.; Yeung, L.; Steunou, N.; Gervais, C.; Ramila, A.; Vallet-Regi, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 31, 219.
- ³¹ Awan, A.M.; Shah, S.S. *Colloid Surface A*, 1997, 122, 97.
- ³² Yanamoto, K. *Anal. Sci.*, 1992, 8, 299.
- ³³ Gehlen, M.H.; Ferreira, M.; Neumann, M.G. *J. Photoch. and Photobio. A*, 1995, 87, 55.
- ³⁴ Minch, M.J.; Shah, S.S. *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3253.
- ³⁵ Beard, B.C.; Hare, J. *J. Surfactants Deterg.*, 2002, 5, 145.
- ³⁶ Bae, Y.K.; Han, O.C. *Micopor. Mesopor. Mat.*, 2007, 106, 304.
- ³⁷ Gavin Tsai, H.H.; Jheng, G.L.; Kao, H.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 11566.
- ³⁸ Baccile, N.; Laurent, G.; Bonhomme, C.; Innocenzi, P.; Babonneau, F. *Chem. Mater.*, 2007, 19, 1343.
- ³⁹ Arrachart, G.; Carcel, C.; Moreau, J.; Hartmeyer, G.; Alonso, B.; Massiot, D.; Creff, G.; Bantignies, J.L.; Dieudonne, P.; Wong Chi Man, M.; Althoff, G.; Babonneau, F.; Bonhomme, C. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 392.
- ⁴⁰ Hoebeke, M.; Gandin, E.; Decuyper, J.; Van de Vorst, A. *J. of Photoch.*, 1986, 35, 245.
- ⁴¹ Gosetti, F.; Gianotti, V.; Angioi, S.; Polati, S.; Marengo, E.; Gennaro, M.C. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1054, 379.
- ⁴² Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. *J. Photoch. and Photobio. A*, 2001, 141, 47.
- ⁴³ Flury, M.; Fluher, H.; J. *Environ. Qual.*, 23, 1994, 1108.
- ⁴⁴ Ketelsen, H.; Meyer-Windel, S. *Geoderma*, 90, 1999, 131.
- ⁴⁵ German-Heins, J.; Flury, M. *Geoderma*, 97, 2000, 87.
- ⁴⁶ Wu, Z.; Joo, H.; Ahn, I.-S.; Kim, J.-H.; Kim, C.-.; Lee, K. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, 342, 46.

Chapitre 5 : Encapsulation d'un colorant naturel au sein de silices mésoporeuses

I- Présentation du colorant	206
II- Synthèse et caractérisation de silice mésoporeuse contenant du Carmin	209
A- Matériau synthétisé selon le protocole Voegtin ₂₀	209
1- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation.....	210
2- Propriétés physico-chimiques générales.....	215
a- Structure : Diffraction de rayons X	215
b- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote.....	215
c- Morphologie : Microscopie Électronique	216
3- Conclusion	217
B- Influence du pH sur le colorant	218
C- Matériaux synthétisés selon le protocole Burkett.....	221
1- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation.....	222
2- Propriétés physico-chimiques générales.....	228
a- Structure : Diffraction de rayons X	228
b- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote.....	229
c- Morphologie : Microscopie Électronique	233
3- Conclusion	236
III- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse	237
A- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ²⁹ Si	237
B- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ¹³ C	240
1- Matériau synthétisé selon le protocole Voegtin ₂₀	240
2- Matériaux synthétisés selon le protocole Burkett.....	242
IV- Conclusion sur l'encapsulation de Carmin	244
Références bibliographiques du Chapitre 5.....	246

L'étude de l'encapsulation de divers colorants synthétiques hydrosolubles au sein de silices mésoporeuses a permis d'obtenir des matériaux présentant des propriétés intéressantes (voir Chapitre 4). Pour compléter ce travail de thèse, l'encapsulation d'un principe actif naturel au sein de silices mésoporeuses a été étudiée. Ce principe actif hydrosoluble est l'acide carminique, plus connu sous le nom de Rouge de Carmin (noté Carmin dans ce manuscrit), qui est l'un des plus anciens agents colorants naturel connu dans l'histoire de l'humanité.¹ Il est obtenu à partir des corps déshydratés des femelles d'insectes appelés *Dactylopius Coccus* (ou plus couramment cochenille), qui se trouvent notamment sur les cactus sauvages du Pérou, du Mexique ou des îles Canaries.² La molécule de Carmin, qui peut également être synthétisé,^{2,3,4} est composée d'un chromophore anthraquinonique, d'un groupement glycoside et d'un acide carboxylique, comme illustré sur la Figure 5-1.

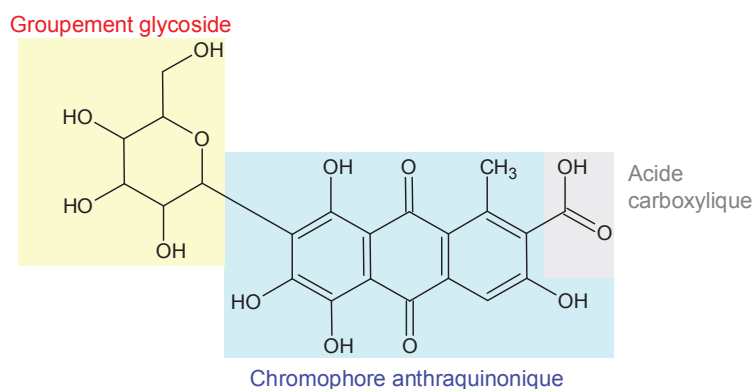


Figure 5-1 : Structure de la molécule de Carmin

Le Carmin, qui est également réputé pour posséder des propriétés anti-cancéreuses,^{5,6} est couramment employé dans les industries textiles et alimentaires sous le nom de "Colorant E120". Dans l'industrie cosmétique, il est fréquemment utilisé sous la forme de laque d'aluminium obtenue à partir de sa réaction avec de l'aluminium hydraté et un agent complexant. Cette laque servira de référence à ce travail. En effet, les couleurs des silices mésoporeuses synthétisées, leur teneur en principe actif et la stabilité de l'encapsulation de colorant au sein de différents solvants ont été comparés à ceux de la laque de référence, qui présente des problèmes de relargage en milieu solvant, comme cela a été montré dans le Chapitre 4. L'encapsulation de colorants au sein des pores de silices mésoporeuses permet d'éviter ce relargage et donc tout contact avec la peau du consommateur. En effet, la matrice silicique forme une barrière protectrice permanente si aucun relargage n'est constaté en milieu solvant.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est donc de décrire les propriétés des matériaux obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* de Carmin au sein de silices mésoporeuses.

I- Présentation du colorant

Une bonne connaissance de la structure du colorant est nécessaire pour comprendre ses propriétés chimiques, sa réactivité, son mécanisme de dégradation, etc...⁷ Du point de vue de l'encapsulation, les possibles interactions entre les constituants du matériau seront donc étroitement liées à la structure de la molécule de colorant encapsulé.

Dans le but de confirmer la structure de la molécule de Carmin, le colorant pur a été analysé par RMN du ^{13}C en utilisant la technique de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CPMAS, cf. § 2.III.G). Afin de pouvoir distinguer les carbones quaternaires des carbones de type $-\text{CH}-$ et ainsi de faciliter l'attribution des résonances, des analyses RMN $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ CPMAS avec déphasage dipolaire ont également été réalisées dans le but de supprimer les résonances correspondant aux atomes de type $-\text{CH}-$. La Figure 5-2 montre les spectres obtenus. L'attribution des résonances aux différents carbones a été réalisée grâce à l'estimation des déplacements chimiques effectuée à partir du logiciel ACDLab selon la numérotation des atomes de carbone de la molécule de Carmin donnée en insert dans la Figure 5-2.

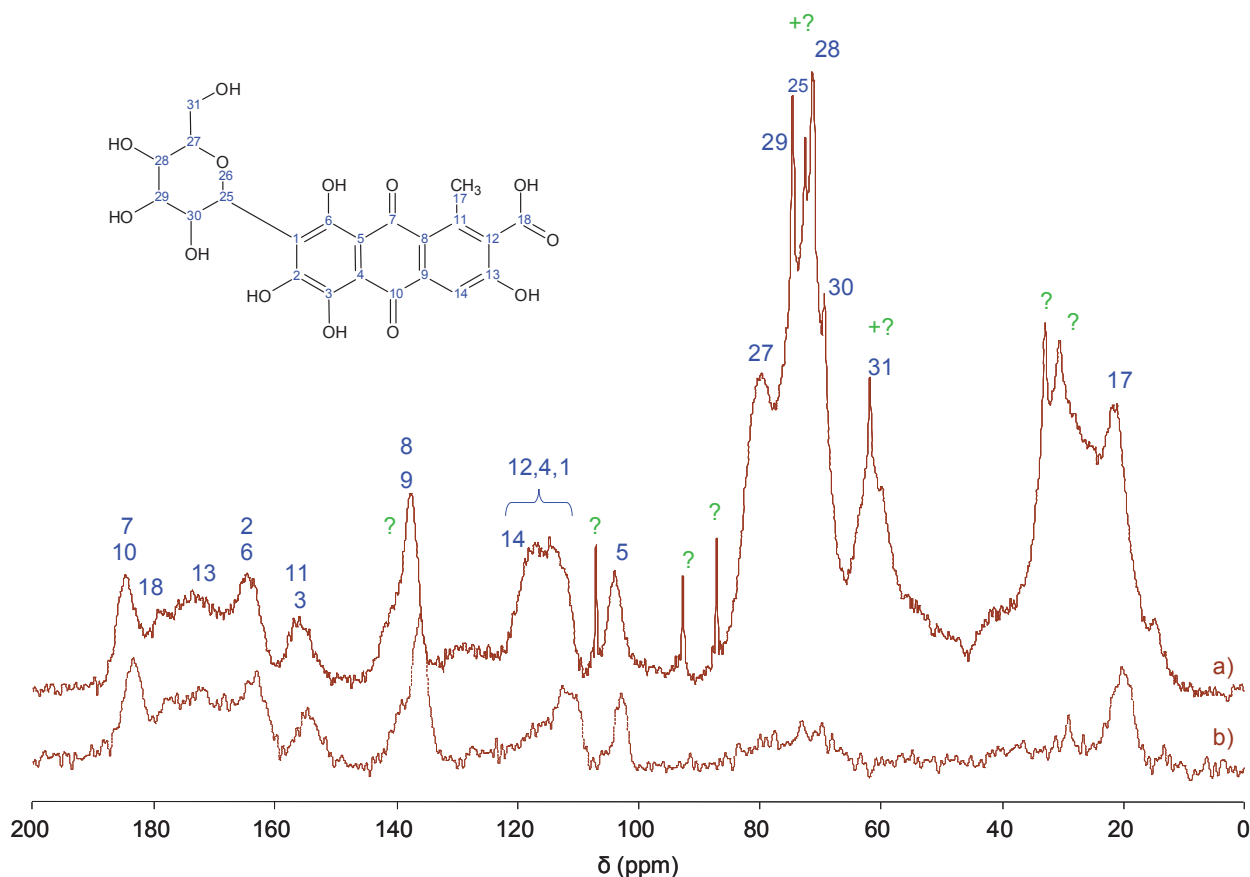


Figure 5-2 : Spectres RMN $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ CPMAS du Carmin pur, avec (b) et sans (a) déphasage dipolaire

Le spectre obtenu semble bien correspondre à la molécule de Carmin, la plupart des résonances ayant pu être attribuées aux carbones de la structure du colorant à partir de la simulation effectuée grâce au logiciel ACDLab. Ce spectre montre que le colorant utilisé contient des impuretés, ce qui n'est pas étonnant puisqu'il s'agit d'un colorant naturel. En effet, plusieurs résonances, notées avec un "?" sur le spectre, ne sont pas caractéristiques de la molécule de Carmin. Ces résonances extrêmement fines sont attribuées aux 25 % en masse d'impuretés présentes au sein du produit dont le fabricant fait état dans la fiche technique du produit. D'après les déplacements chimiques des résonances correspondant à ces impuretés, elles pourraient être constituées de glycosides non liés au groupement anthraquinonique. Une partie de ces sucres pourrait également contenir des groupements azotés. En revanche, il n'a pas été possible de déterminer l'origine de la présence de ces impuretés. En effet, elles peuvent provenir directement des cochenilles utilisées pour la fabrication du Carmin mais également des étapes de purification nécessaires à la commercialisation de ce colorant.

Dans le but de déterminer la nature de ces impuretés, ce principe actif a subi une analyse élémentaire CHN, qui permet de doser avec précision les quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote présentes au sein du colorant et ainsi de déduire la quantité d'oxygène par soustraction. La comparaison entre les résultats attendus, calculés à partir du nombre et de la masse molaire de chaque type d'atome présent au sein de la structure, et les résultats expérimentaux peuvent permettre d'avoir une idée sur la nature des impuretés. Le Tableau 5-1 résume la composition attendue de la molécule de Carmin pur et les résultats obtenus au cours des analyses élémentaires CHN.

Composition	Théorique	Expérimentale (CHN)
%(Carbone)	54	42
%(Azote)	0	2
%(Hydrogène)	4	5
%(Oxygène)	42	51

Tableau 5-1 : Composition théorique (calculée) et expérimentale (déterminée par analyses élémentaires CHN) du Carmin

Le Tableau 5-1 montre que la composition du Carmin calculée est différente de celle déterminée expérimentalement par analyses élémentaires CHN. Il est particulièrement intéressant de noter la présence d'azote dans la composition déterminée par analyses élémentaires CHN alors que le Carmin n'est pas censé en contenir. Les impuretés présentes au sein du colorant utilisé au cours de ce travail sont donc constituées de matières volatiles composées d'azote, d'oxygène et de carbone.

L'azote contenu au sein du colorant employé pour la synthèse de silices mésoporeuses contenant du Carmin entraîne un problème important. En effet, le taux d'encapsulation en Carmin de ces matériaux devait être calculé à partir des résultats obtenus par analyses élémentaires CHN. Le tensioactif de type $C_{16}TMA^+$ étant le seul constituant du matériau à contenir théoriquement de l'azote, ces analyses devaient permettre de déterminer la quantité de tensioactif contenue dans le matériau à partir de sa teneur en azote. L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon aurait alors permis de déterminer le pourcentage de silice de l'échantillon, et ainsi le pourcentage de Carmin encapsulé (cf. § 2.III.A).

La présence d'impuretés azotées au sein du Carmin utilisé pour la synthèse ne permet pas d'utiliser cette méthode de calcul. En effet, les matériaux synthétisés contiennent environ 30 % en masse de tensioactif dont la proportion en azote représente 4 % en masse, et 50 % en masse de Carmin qui comporte 2 % en masse d'impuretés azotées. La quantité d'azote issue du tensioactif sera donc égale à 1,2 % en masse ($0,3 \times 0,04 \times 100$) et celle provenant des impuretés présentes dans le Carmin sera égale à 1 % en masse ($0,5 \times 0,02 \times 100$). La teneur en azote des silices mésoporeuses synthétisées, calculée grâce aux analyses élémentaires CHN, sera donc significativement influencée par les impuretés contenues dans le Carmin employé au cours de la synthèse.

Les analyses élémentaires CHN des silices mésoporeuses contenant du Carmin étant erronées à cause de la présence d'impuretés au sein du colorant employé au cours des synthèses, une autre méthode de quantification de la composition des matériaux a dû être utilisée. La méthode employée consiste à analyser les eaux mères et les eaux de lavages par spectroscopie UV-Visible, RMN du proton et absorption atomique dans le but de déterminer respectivement les quantités de principe actif, de tensioactif et de silice non incorporés dans le matériau synthétisé (cf. § 2.III.C).

La composition du solide peut être alors être déterminée indirectement. Pour cela, et pour chaque constituant "i" (i = silice, tensioactif et colorant), il suffit de soustraire la masse de i non incorporée $[m(i)_{\text{solution}}]$ à la masse initiale présente dans le milieu réactionnel $[m(i)_{\text{initiale}}]$ pour obtenir la masse incorporée dans le matériau $[m(i)_{\text{incorporée}}]$. Cette masse est alors divisée par la masse totale des trois constituants incorporés. L'Équation 5.1 résume le calcul effectué.

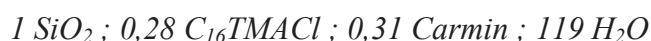
$$\%_i = \frac{m(i)_{\text{incorporée}}}{\sum m(i)_{\text{incorporée}}} = \frac{m(i)_{\text{initiale}} - m(i)_{\text{solution}}}{m(\text{tensioactif})_{\text{incorporée}} + m(\text{principe actif})_{\text{incorporée}} + m(\text{silice})_{\text{incorporée}}} \times 100 \quad (5.1)$$

Cette méthode sera donc utilisée au cours de ce chapitre pour calculer la composition de toutes les silices mésoporeuses synthétisées. La teneur en silice a été vérifiée pour chaque matériau grâce à une analyse thermogravimétrique qui a confirmé les résultats obtenus dans chaque cas.

II- Synthèse et caractérisation de silice mésoporeuse contenant du Carmin

A- Matériau synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀⁸

Le but du travail présenté dans cette partie est de décrire les propriétés optiques, la composition et la stabilité de l'encapsulation des matériaux obtenus lors de l'encapsulation *in-situ* de Carmin au sein de silices mésoporeuses. Dans un premier temps, le protocole Voegtlin₂₀ (cf. § 2.II.A) a été utilisé pour encapsuler ce colorant car les synthèses réalisées à partir de ce mode opératoire lors de l'étude de l'encapsulation de colorants synthétiques ont permis d'obtenir des matériaux présentant des propriétés conformes au cahier des charges. La source de silice étant le silicate de sodium, le milieu réactionnel est basique (pH ~ 12) avant l'introduction de l'acide chlorhydrique. La synthèse a été effectuée en introduisant dans le milieu réactionnel des pourcentages massiques équivalents à 30 % de C₁₆TMACl, 50 % de Carmin et 20 % de silice, ce qui correspond à une composition molaire du gel de :



Cette composition a été choisie d'une part dans le but d'obtenir un matériau présentant un taux d'encapsulation équivalent à 50 % en masse de colorant, qui correspond à la teneur en colorant de la laque de référence actuellement utilisée dans l'industrie cosmétique. D'autre

part, étant donné que ce pourcentage de colorant est élevé, la teneur en silice la plus faible permettant d'obtenir des matériaux au toucher agréable a été choisie (20 % en masse).⁹ La teneur en tensioactif est par conséquent égale à 30 % en masse. En outre, le rapport molaire tensioactif / silice employé est proche de celui utilisé dans le mode opératoire Voegtlin afin d'obtenir des silices mésoporeuses organisées de type MCM-41. Finalement, le rapport molaire tensioactif / colorant est proche de 1, ce qui devrait permettre d'atteindre une bonne stabilité de l'encapsulation d'après les études réalisées sur l'encapsulation de principes actifs hydrophiles au sein de silices mésoporeuses (cf. Chapitres 3 et 4).

La suite de ce paragraphe est donc consacré à la description de l'aspect des échantillons obtenus lors de l'encapsulation de Carmin au sein de silices mésoporeuses, à la détermination de leur composition et à l'étude de la stabilité de l'encapsulation en colorant et en tensioactif dans ces matériaux au sein de divers solvants.

1- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation

La synthèse, effectuée selon le protocole Voegtlin₂₀ (cf. § 2.II.A), a permis d'obtenir un matériaux se présentant sous la forme de poudre colorée ne dégageant pas d'odeur et agréable au toucher. L'ensemble de ces propriétés est conforme au cahier des charges. Ce matériau sera nommé SM-Car-V₂₀. Un cliché du matériau synthétisé ainsi que de la laque de référence, constituée de Carmin adsorbée sur de l'alumine, est représenté sur la Figure 5-3.

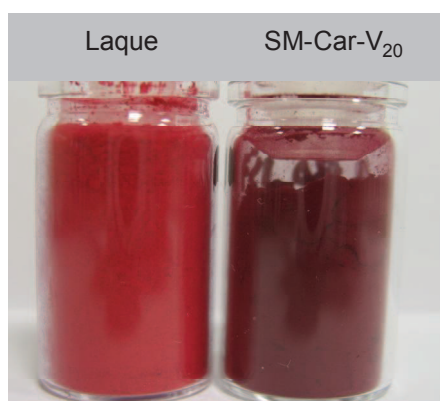


Figure 5-3 : Photographie du matériau SM-Car-V₂₀ et de la laque contenant du Carmin

La laque contenant du Carmin présente une couleur rouge vif. En revanche, la couleur de la silice mésoporeuse SM-Car-V₂₀ possède une couleur plus proche du violet. Dans le but de confirmer cette différence de propriétés optiques, une analyse de ces poudres a été effectuée par spectroscopie UV-Visible. Les spectres UV-Visible de ces matériaux sont présentés sur la Figure 5-4.

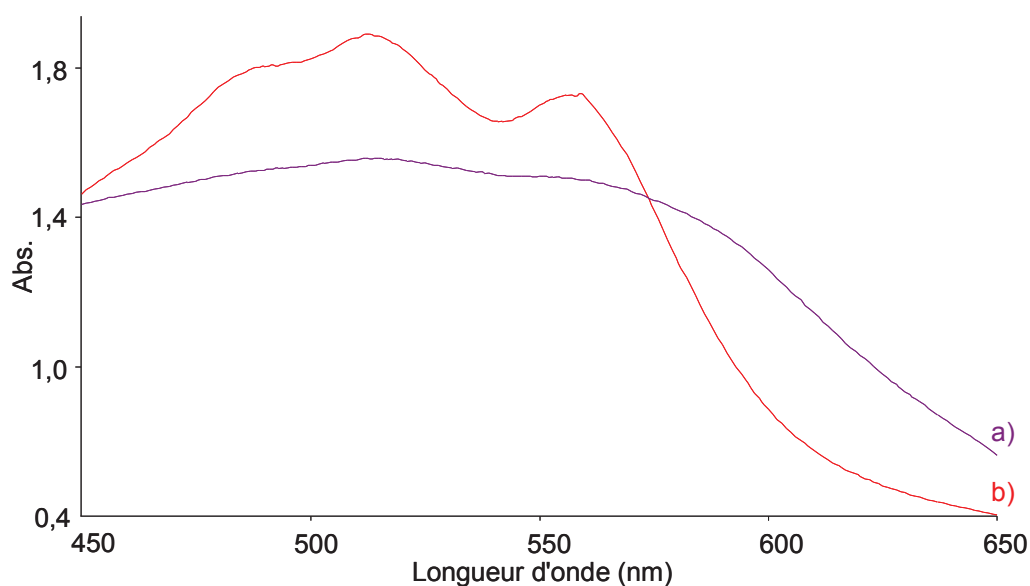


Figure 5-4 : Spectres UV-Visible du matériau SM-Car-V₂₀ (a) et de la laque contenant du Carmin (b)

La Figure 5-4 permet de confirmer les observations visuelles effectuées. En effet, bien que ces deux spectres soient constitués de plusieurs bandes d'absorption dans la même gamme de longueur d'onde qui se superposent pour former une bande d'absorption plus large, l'intensité et la position de ces bandes varient suivant le mode d'immobilisation du Carmin. Ces différences expliquent que les variations de propriétés optiques observées entre la silice mésoporeuse et la laque.

La composition massique de la silice mésoporeuse synthétisée, déterminée à partir des analyses effectuées par spectroscopie UV-Visible, RMN du proton et absorption atomique sur les eaux mères et les eaux de lavages récupérées lors de la synthèse du matériau SM-Car-V₂₀, est consignée dans le Tableau 5-2 et est accompagnée du rapport molaire tensioactif / principe actif (TA / PA) correspondant et de la composition de la laque de référence.

	Laque	SM-Car-V ₂₀
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	29
% (Carmin)	50	49
% (SiO ₂)	/	22
TA / PA	/	0,9

Tableau 5-2 : Composition du matériau SM-Car-V₂₀ (et rapport molaire TA / PA correspondant) et de la laque contenant du Carmin

Une analyse thermogravimétrique a permis de confirmer la composition du matériau. En effet, cette analyse montre que le matériau SM-Car-V₂₀ contient 19 % en masse de silice, ce qui est proche du résultat déterminé par analyse indirecte en tenant compte des incertitudes expérimentales (~ 5 % en masse). Le Tableau 5-2 montre que la teneur en colorant des deux matériaux est proche, ce qui signifie que la différence de couleur entre la laque de référence et la silice mésoporeuse n'est pas due à des pourcentages de colorant incorporés différents.

La stabilité de l'encapsulation en colorant de cet échantillon a été déterminée dans deux solvants couramment utilisés dans l'industrie cosmétique : une phase aqueuse à pH = 7 et une huile minérale appelée Marcol. Pour cela, les matériaux ont été mis en suspension pendant 24h, deux semaines et trois mois au sein de ces solvants, en condition statique et à 45°C. Les solutions obtenues ont été analysées par spectroscopie UV-Visible et éventuellement par RMN ¹H pour déterminer respectivement les pourcentages de relargage en colorant et en tensioactif (cf. § 2.III.C). De la même façon que lors de l'étude de l'encapsulation d'autres principes actifs hydrophiles, seuls les résultats obtenus après 24h d'immersion sont présentés, étant donné que la majeure partie du relargage se fait durant les premiers instants de contact avec le solvant (cf. § 3.I.A.2).

La Figure 5-5 représente une photographie des solutions récupérées après les tests de stabilité en milieux lipophile et hydrophile.

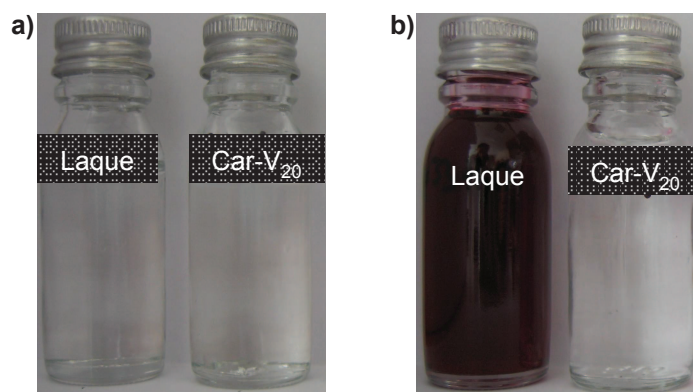


Figure 5-5 : Photographies des solutions récupérées après les tests de stabilité en milieux lipophile (a) et hydrophile (b)

Les solutions récupérées après les tests de stabilité effectués en milieu lipophile sont translucides quels que soient les matériaux analysés (Figure 5-5a). Ces résultats sont positifs car ils signifient qu'aucun relargage de colorant n'a lieu lors de la mise en solution de ces pigments avec une huile minérale. En effet, seul un faible relargage de colorant aurait suffi pour entraîner une coloration de l'huile minérale. L'absence de relargage indique que ce

solvant lipophile ne possède pas assez d'affinité avec le colorant hydrophile pour rompre les éventuelles interactions qui existent entre ce colorant et les autres constituants du matériau et donc pour provoquer le relargage. En outre, la stabilité de l'encapsulation de tensioactif au sein des silices mésoporeuses n'a pu être déterminée ni par analyse indirecte, les résonances en RMN ^1H correspondant au tensioactif étant confondues avec celles du Marcol, ni par analyse directe, les matériaux solides engagés dans les tests de stabilité ne pouvant pas être totalement dissociés de l'huile minérale après ces tests.

La comparaison visuelle entre les solutions récupérées après les tests de stabilité effectués en milieu hydrophile sur la laque de référence et les silices mésoporeuses (Figure 5-5b) montre que la stabilité de l'encapsulation de colorant semble être bien meilleure lorsque le principe actif est encapsulé au sein de silices mésoporeuses. Ces résultats ont été confirmés quantitativement. En effet, la laque de référence subit un relargage de 50 % en masse du colorant adsorbé alors que le matériau SM-Car-V₂₀ ne relargue pas de colorant. De plus, les analyses effectuées par RMN ^1H en solution montrent que ce matériau ne relargue pas de tensioactif.

Ces résultats montrent que les silices mésoporeuses semblent être d'excellentes matrices hôtes pour obtenir une encapsulation permanente de Carmin.

La bonne stabilité de l'encapsulation de colorant et de tensioactif semble indiquer qu'il existe des interactions entre le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et le colorant, comme largement décrit dans la littérature pour ce colorant,¹⁰ mais également pour d'autre type de colorant.^{11,12} De façon à obtenir des informations plus précises sur les interactions entre les différents constituants des matériaux, des tests de stabilité en milieu éthanolique ont été effectués, bien que ce type de solvant ne soit pas utilisé pour les formulations cosmétiques de pigments. En effet, les résultats obtenus pourraient permettre de déterminer si des agrégats de type $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ -Carmin se forment au cours de la synthèse, de la même façon que lors de l'encapsulation d'autres types de principes actifs hydrosolubles (Parsol HS ou colorants synthétiques). Le Tableau 5-3 résume les pourcentages de perte en principe actif et tensioactif constatés.

Pourcentages de perte	Laque	SM-Car-V ₂₀
% ($\text{C}_{16}\text{TMA}^+$)	/	54
% (Carmin)	2	86
Rapport molaire TA / PA en solution	/	1,1

Tableau 5-3 : Pourcentage de relargage du matériau SM-Car-V₂₀ et de la laque lors des tests de stabilité réalisés dans l'éthanol

Le Tableau 5-3 montre qu'un faible pourcentage de relargage de colorant (2 % en masse) a lieu pour la laque de référence. En revanche, des pourcentages de relargage élevés en colorant, mais également en tensioactif (respectivement 86 % et 54 %, correspondant à un rapport molaire TA / PA égal à 1,1), sont constatés lors des tests de stabilité effectués sur la silice mésoporeuse en présence d'éthanol.

Ces pertes de principe actif et de tensioactif pourraient être attribuées à la solubilisation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -colorant. En effet, la formation de ce type d'agrégats, largement décrite dans la littérature pour de nombreux colorants,^{13,14,15,16,17} a déjà été mise en évidence lors de l'encapsulation d'autres types de colorants hydrosolubles (voir Chapitre 4). Pour confirmer cette hypothèse, un mélange équimolaire de $C_{16}TMA^+$ et de Carmin a été chauffé à 90°C pendant 24 h. Le solide obtenu est soluble dans l'éthanol, mais insoluble en phase aqueuse à pH = 7. Le comportement des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin synthétisés est ainsi similaire à ce qui est observé lors des tests de stabilité des silices mésoporeuses contenant ces deux composés. La formation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin au cours de la synthèse et l'encapsulation de ce type d'agrégats au sein de la silice est donc probable. En effet, ces agrégats, solubles en milieu éthanolique, sont relargués lors des tests de stabilité dans l'éthanol, de la même façon que lors de l'étude de l'encapsulation du filtre UV hydrophile nommé Parsol HS (cf. Chapitre 3). De plus, l'existence de ces agrégats permet également d'expliquer l'excellente stabilité de l'encapsulation du colorant et du tensioactif en phase aqueuse à pH = 7, puisqu'ils sont insolubles dans ce milieu.

La caractérisation du matériau SM-Car-V₂₀ a été complétée par des analyses physico-chimiques. De manière à étudier l'influence du Carmin sur les caractéristiques du matériau, un échantillon de référence nommé SMR₂ (Silice Mésoporeuse de Référence) et contenant uniquement du $C_{16}TMA^+$, a été synthétisé dans les mêmes conditions que l'échantillon SM-Car-V₂₀, mais sans introduction de colorant au sein du milieu réactionnel. Pour rappel, les deux matériaux ont été synthétisés selon le protocole Voegtlin₂₀ permettant la synthèse de SMO de type MCM-41.

2- Propriétés physico-chimiques générales

a- Structure : Diffraction de rayons X

L'ordre structural des matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀ a été évalué par DRX. La Figure 5-6 représente les diffractogrammes obtenus pour les matériaux bruts et calcinés.

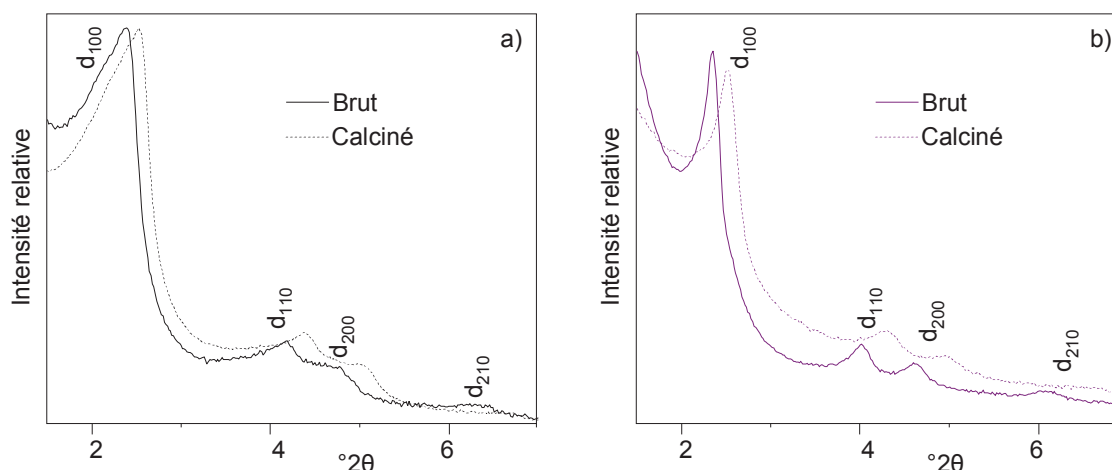


Figure 5-6 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux SMR₂ (a) SM-Car-V₂₀ (b) bruts et calcinés

Les diffractogrammes des matériaux de référence SMR₂ et des échantillons SM-Car-V₂₀ (bruts et calcinés) font apparaître quatre réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} , d_{200} et d_{210} (Figure 5-6), caractéristiques d'une symétrie hexagonale, comme c'est le cas pour une silice mésoporeuse organisée ayant une architecture de type MCM-41 [a_{hex} (SMR₂ brut) = 41,9 Å, a_{hex} (SMR₂ calciné) = 39,8 Å, a_{hex} (SMR-Car-V₂₀ brut) = 43,3 Å, a_{hex} (SMR-Car-V₂₀ calciné) = 40,4 Å].¹⁸ La présence de Carmin entraîne une augmentation de la taille des pores. La différence de position des pics observée sur les diffractogrammes des matériaux brut et calciné est due à une contraction du réseau de silice lors de la calcination. La présence de Carmin au sein du milieu réactionnel ne semble pas avoir d'influence significative sur la structure du matériau. En effet, les matériaux synthétisés avec ou sans colorant présentent tous deux une structure hexagonale.

b- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

La porosité des matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀, et en particulier leur surface spécifique, leur volume poreux, ainsi que le diamètre de leurs pores, a été caractérisée par manométrie d'adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption des matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀ bruts et calcinés sont représentées sur la Figure 5-7.

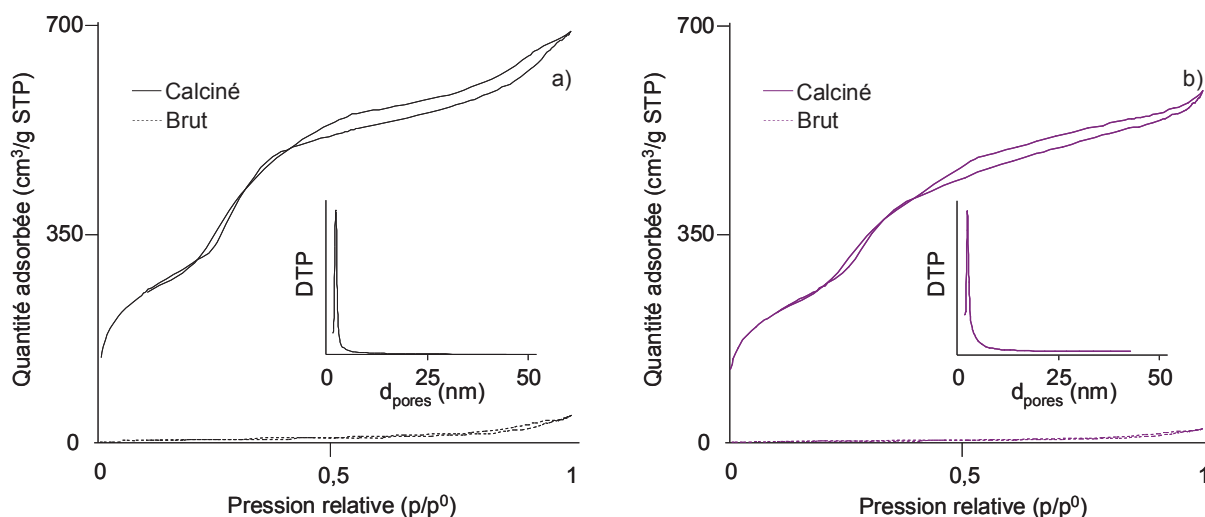


Figure 5-7 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K des matériaux SMR₂ (a) et SM-Car-V₂₀ (b) brut et calciné

Les isothermes des matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀ calcinés sont de type IV selon la classification de l'IUPAC.¹⁹ En effet, le type IV se caractérise par une inflexion, à une pression partielle relativement faible (dans ce cas, $p/p^0=0,3$), indiquant l'existence de mésopores internes. Cette observation est confirmée par la distribution de la taille des pores (DTP représentée dans les inserts de la Figure 5-7), qui montre que le diamètre des pores, équivalents pour les deux échantillons, est égal à 2,4 nm. Les matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀ possèdent également des surfaces spécifiques (respectivement égales à 1099 et 980 m².g⁻¹) et des volumes poreux (respectivement égaux à 0,92 et 0,84 cm³.g⁻¹) du même ordre de grandeur. En outre, les isothermes des matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀ bruts sont relativement plates, ce qui indique que la porosité est bien obstruée par la matière organique et implique la présence d'une faible porosité texturale ($S_{\text{BET}} < 30$ m².g⁻¹). Ces caractérisations indiquent que la présence de Carmin au sein du milieu réactionnel ne semble pas avoir d'influence significative sur la texture du matériau car les propriétés texturales du matériau SM-Car-V₂₀ sont proches de celles du matériau de référence SMR₂ synthétisé à partir du même protocole de synthèse sans introduction de Carmin dans le milieu réactionnel.

c- Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux SMR₂ et SM-Car-V₂₀ a été observée par Microscopie électronique à Balayage (MEB). L'échantillon SM-Car-V₂₀ a également été analysé par Microscopie électronique en Transmission (MET). La Figure 5-8 représente les clichés MEB et MET obtenus.

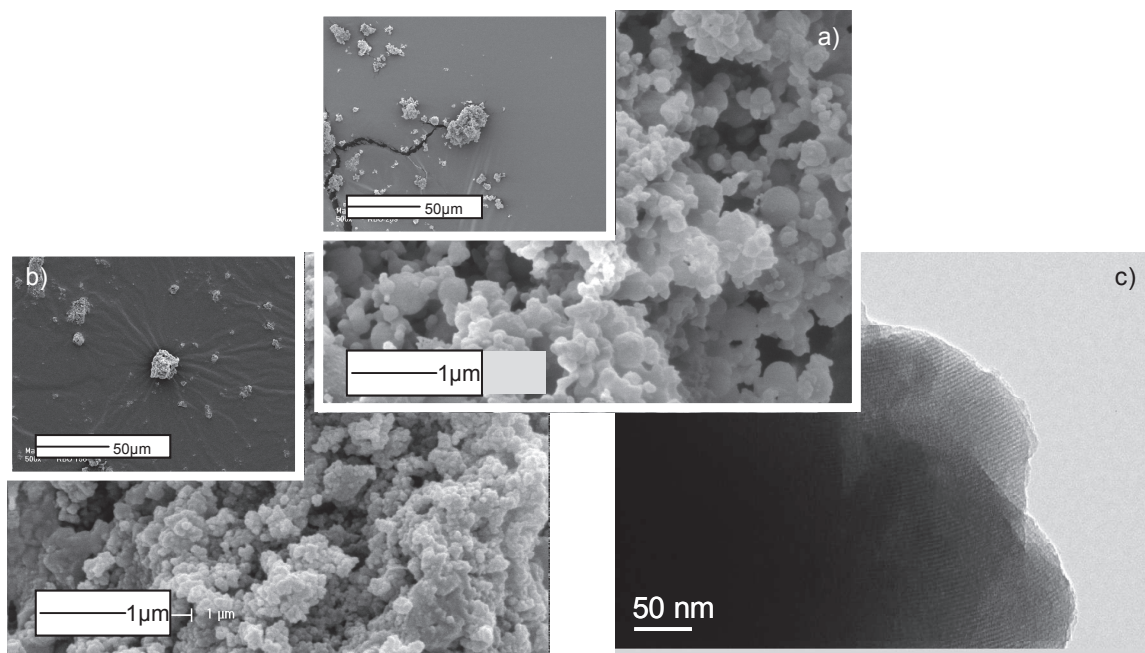


Figure 5-8: Clichés MEB des matériaux SMR₂ (a) et SM-Car-V₂₀ (b) (grossissement 500× et 16000×). Cliché MET du matériau SM-Car-V₂₀ (c) (grossissement 50000×)

Les clichés MEB montrent que les matériaux SMR₂ (Figure 5-8a) et SM-Car-V₂₀ (Figure 5-8b) se présentent sous la forme d'agglomérats, de taille comprise entre 2 et 10 µm. Ces agglomérats sont constitués de petites sphères dont le diamètre est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les particules élémentaires du matériau SM-Car-V₂₀ sont légèrement plus petites que celles du matériau de référence. En outre, les clichés MEB des matériaux obtenus après calcination (non représentés) sont semblables, ce qui montre que la matière organique présente dans le matériau brut ne se situe pas entre les particules, et donc que le tensioactif et le colorant ne sont pas localisés à la surface des particules de silices, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par manométrie d'adsorption d'azote.

L'organisation mésoporeuse du matériau SM-Car-V₂₀ est clairement visible sur le cliché MET du matériau SM-Car-V₂₀ (Figure 5-8c), la porosité étant organisée sous forme de canaux caractéristiques des structures de type MCM-41, conformément à ce qui a été déduit des analyses effectuées par DRX (voir Figure 5-6).

3- Conclusion

L'ensemble des caractérisations physico-chimiques effectuées montre que la présence de Carmin au sein du milieu réactionnel n'a pas d'influence significative sur la structure, la texture ou la morphologie du matériau. En effet, les propriétés physico-chimiques du matériau SM-Car-V₂₀ sont globalement similaires à celles du matériau SMR₂ synthétisé sans introduction de principe actif dans le milieu réactionnel. Cependant, il a été montré que le

Carmin encapsulé au sein de la silice mésoporeuse interagit avec le tensioactif, d'une part car la stabilité de l'encapsulation en phase aqueuse ou dans le Marcol est excellente et d'autre part car il y a probablement formation d'agrégats du type $C_{16}TMA^+$ -Carmin au sein du matériau.

En conclusion, il est nécessaire de rappeler que la majorité des propriétés du matériau SM-Car-V₂₀ contenant du Carmin sont conformes au cahier des charges. En effet, ce matériau est coloré, ne dégage pas d'odeur, est agréable au toucher et la stabilité de l'encapsulation de colorant est excellente quel que soit le solvant cosmétique utilisé. Cependant, la couleur du matériau obtenu est très différente de celle de la laque de référence. Une étude a donc été entreprise dans le but de varier la couleur des silices mésoporeuses synthétisées.

B- Influence du pH sur le colorant

La couleur de la silice mésoporeuse contenant du Carmin est différente de celle de la laque de référence. La présence de tensioactif dans le milieu de synthèse pourrait être à l'origine de la variation du spectre d'absorption du colorant. En effet, Hartley *et al.*²⁰ ont mis en évidence l'existence de fortes interactions entre les micelles de divers tensioactifs et colorants, qui peuvent être de nature hydrophobe (de type van der Waals, etc...)²¹ ou qui peuvent provenir des forces électrostatiques présentes entre la tête polaire du tensioactif et les molécules de colorant.²² Ces interactions, à l'origine de changements des propriétés électroniques de la molécule active, peuvent entraîner une variation de coloration. Ce phénomène a par la suite été largement décrit dans la littérature.^{10,23,24,25,26,27,28}

Cependant, une autre explication peut aussi être donnée dans notre cas. En effet, la molécule de Carmin possède trois pKa ($pK_{a1} = 2,81$; $pK_{a2} = 5,43$; $pK_{a3} = 8,10$),^{10,29,30} comme indiqué sur la Figure 5-9.

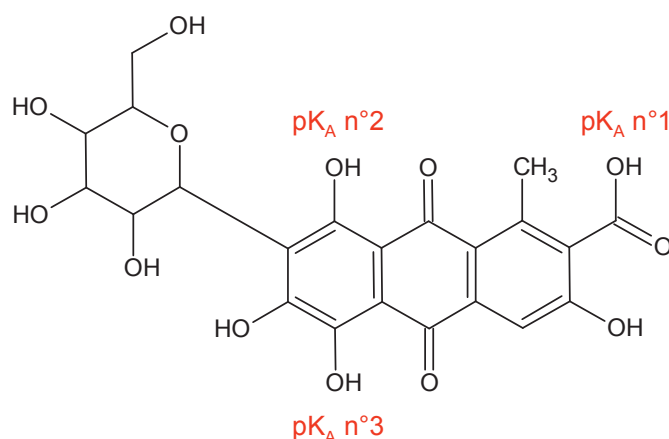


Figure 5-9 : Molécule de Carmin et pKa correspondant

Les solutions contenant ce colorant présentent des couleurs qui varient en fonction du pH du milieu.³¹ En effet, chaque pKa correspond à l'ionisation d'un groupement fonctionnel de la molécule, qui implique une modification des propriétés électroniques de la molécule entraînant une variation significative de la couleur. La formule de la molécule de Carmin en fonction du pH et la couleur théoriquement obtenue pour les solutions correspondantes sont représentées sur la Figure 5-10.

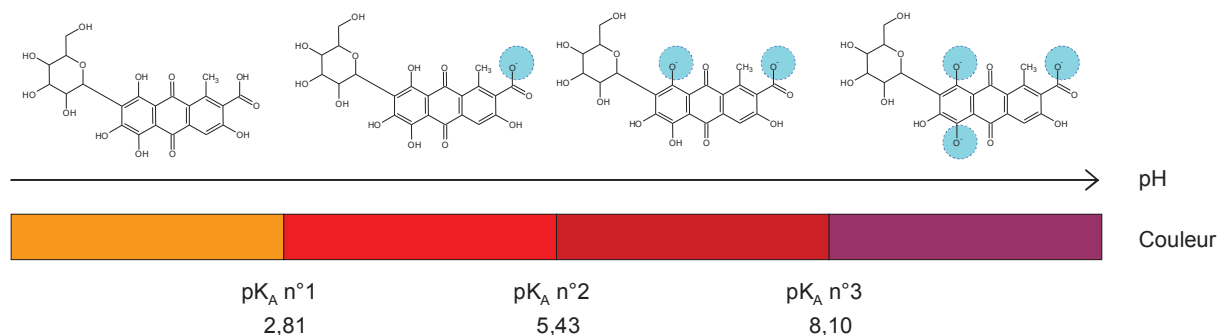


Figure 5-10 : Forme de la molécule de Carmin en fonction du pH et couleur correspondante

La coloration fournie par le Carmin dépend donc du pH du milieu. Dans le but de déterminer quel pH permet d'obtenir la coloration la plus proche de celle de la laque de référence, le Carmin a été dissout dans onze solutions tampons d'origine commerciale dont les pH sont compris entre 1 et 11. La Figure 5-11 représente une photographie de solutions obtenues en dissolvant 5 mg de Carmin dans 45 g de ces solutions.

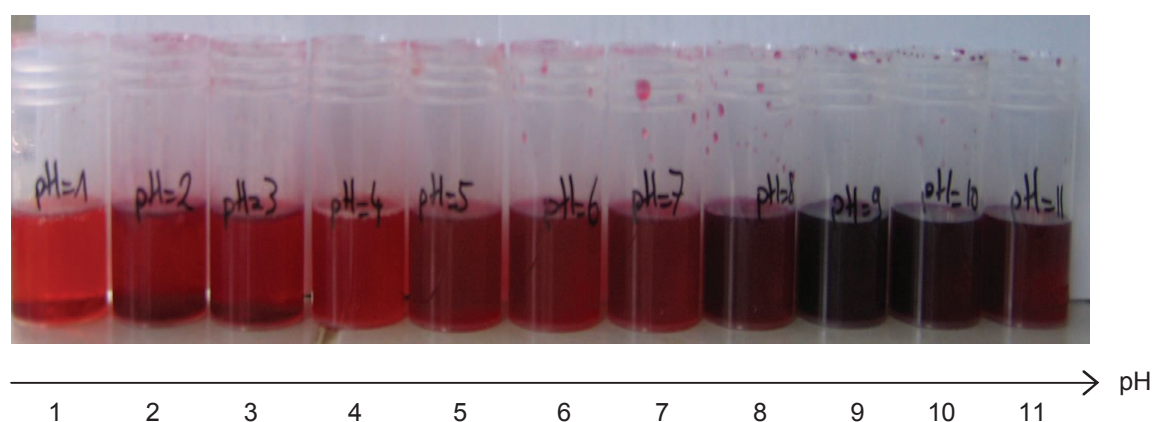


Figure 5-11 : Photographie des solutions de Carmin à différents pH

La Figure 5-11 montre que les onze solutions obtenues ont effectivement des couleurs différentes suivant le pH du milieu. De plus, les couleurs des solutions de pH inférieur à pK_{a2} (5,43) sont différentes de celles dont le pH est supérieur à ce pK_a . De la même façon, les couleurs des solutions de pH inférieur à pK_{a3} (8,10) sont moins foncées que celles dont le pH est supérieur à ce pK_a . En revanche, les couleurs des solutions dont le pH est compris entre 1 et 5 sont similaires, ce qui semble indiquer que la variation de couleur dues à la présence du pK_{a1} n'est pas très prononcée.

Une analyse par spectroscopie UV-Visible de ces solutions a été réalisée dans le but de vérifier que leurs spectres d'absorption diffèrent en fonction du pH du milieu. De plus, ces spectres ont été comparés à celui obtenu pour l'échantillon solide de référence, constitué de Carmin adsorbé sur de l'alumine, de manière à déterminer quel pH permet d'obtenir une solution dont la couleur est la plus proche de celle du matériau de référence. La Figure 5-12 représente les spectres d'absorption UV-Visible obtenus.

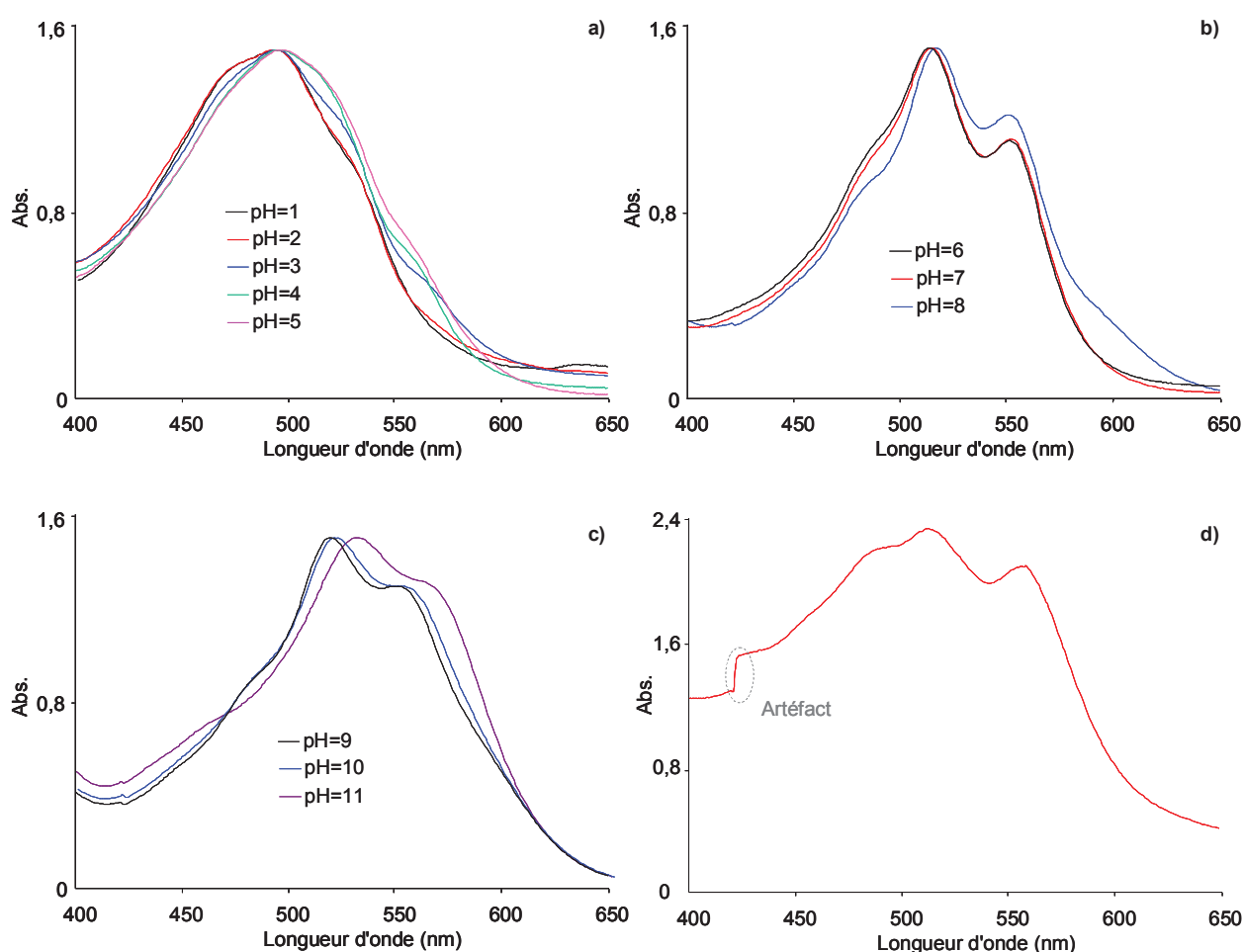


Figure 5-12 : Spectres d'absorption UV-Visible de la laque de référence (d) et des solutions contenant du Carmin dont les pH sont compris entre 1 et 5 (a), 6 et 8 (b) et 9 et 11 (c)

La Figure 5-12 confirme que les allures des spectres d'absorption UV-Visible varient en fonction du pH du milieu. Dans la gamme de longueur d'onde étudiée, ces spectres semblent être constitués de trois bandes d'absorption qui se superposent. Ils peuvent être classées selon trois groupes suivant l'intensité et la position de ces trois bandes:

- Les spectres d'absorption des solutions dont le pH est compris entre 1 et 5, visibles sur la Figure 5-12a, n'ont qu'un seul maximum significatif vers 495 nm. Les deux autres bandes d'absorption, dont le maximum se situe vers 470 nm et 510 nm, ne sont pas clairement distinguables.
- Les solutions dont le pH est compris entre 6 et 8 présentent des spectres d'absorption qui ont deux maxima bien distingués vers 515 nm et 550 nm (Figure 5-12b). Une troisième bande d'absorption peut également être distinguée vers 485 nm.
- Les spectres d'absorption des solutions dont le pH est compris entre 9 et 11 (Figure 5-12c) possèdent deux maxima aux mêmes longueurs d'ondes. Ces spectres présentant néanmoins des profils différents de ceux obtenus sur la Figure 5-12b. Un déplacement des maxima est noté à pH = 11.

Les spectres ayant l'allure la plus proche de celle obtenue pour le matériau de référence (Figure 5-12d) sont ceux obtenus pour les solutions dont le pH est compris entre 6 et 10. De plus, visuellement, la coloration de la solution à pH = 7 semble être la plus proche de celle du matériau de référence.

Ces spectres d'absorption UV-Visible confirment que le pH du milieu joue un rôle sur la couleur de la solution contenant le colorant. Ces résultats permettent de supposer que le pH du milieu réactionnel peut influencer la couleur des matériaux obtenus lors de la synthèse de silices mésoporeuses contenant du Carmin.

C- Matériaux synthétisés selon le protocole Burkett³²

Il a été constaté que le pH du milieu dans lequel est dispersé le Carmin a une influence sur la couleur de la solution correspondante, notamment car ce colorant possède trois pKa à des pH égaux à 2,81, 5,43 et 8,10. Dans le but d'obtenir une silice mésoporeuse présentant une couleur similaire à celle du matériau de référence, plusieurs synthèses ont été réalisées en variant le pH du milieu réactionnel entre 4 et 12. Cependant, le protocole Voegtlin nécessite l'utilisation de silicate de sodium qui précipite à des pH inférieurs à 8,5, c'est pourquoi il n'a pas pu être employé au cours de cette étude. Ces synthèses ont été effectuées en employant le

protocole Burkett. En effet, la source de silice (TEOS) ne précipite pas directement quel que soit le pH du milieu réactionnel. Ce dernier peut donc être ajusté à chaque étape de la synthèse, dont le mode opératoire est exposé au § 2.II.B. Différentes synthèses ont ainsi été effectuées à des pH compris entre 4 et 12, en introduisant dans le milieu réactionnel des pourcentages massiques équivalents à ceux de la synthèse SM-Car-V₂₀ (30 % de C₁₆TMACl, 50 % de Carmin et 20 % de silice). Dans la suite de ce chapitre, les matériaux obtenus seront nommés SM-Car-B-X, pour : Silice Mésoporeuse (SM) contenant du Carmin (-Car-) synthétisée selon le protocole Burkett (-B-) à un pH égal à X.

1- Aspect, composition et stabilité de l'encapsulation

Les synthèses effectuées selon le protocole Burkett ont permis d'obtenir des matériaux se présentant sous la forme de poudre colorée ne dégageant pas d'odeur et agréable au toucher. L'ensemble de ces propriétés est conforme au cahier des charges. Un cliché des matériaux obtenus ainsi que de la laque de référence, constituée de Carmin adsorbée sur de l'alumine, est représenté sur la Figure 5-13.



Figure 5-13 : Photographie des matériaux SM-Car-B-X et de la laque de référence

Les matériaux obtenus présentent des couleurs différentes suivant le pH du milieu réactionnel dans lequel ils ont été synthétisés. Il est important de souligner que les matériaux SM-Car-B-4 et SM-Car-B-12 ont été obtenus sous la forme de blocs noirs très difficile à broyer après le séchage à l'étuve, ce qui semble indiquer que les synthèses réalisées aux pH les plus acide ou basique entraînent l'obtention de matériaux différents des autres. Un broyage mécanique plus poussé a néanmoins permis d'obtenir une poudre noire à reflets violets dans le cas de la synthèse à pH = 12 et une poudre rougeâtre dans le cas de la synthèse à pH = 4.

Les synthèses effectuées à pH supérieurs ou égal à 10 semblent fournir des échantillons de couleur violette. En revanche, pour des pH inférieurs à 10, les matériaux obtenus se présentent sous la forme de poudres rouges dont l'intensité de la couleur varie. Les échantillons obtenus à pH compris entre 6 et 8 ont visuellement la couleur la plus proche de la laque de référence, ce qui confirme les résultats obtenus lors des analyses effectuées par spectroscopie UV-Visible des solutions contenant le Carmin à différents pH.

Dans le but de confirmer ces constatations visuelles, les spectres d'absorption UV-Visible de ces échantillons ont été acquis. Ils sont représentés sur la Figure 5-14.

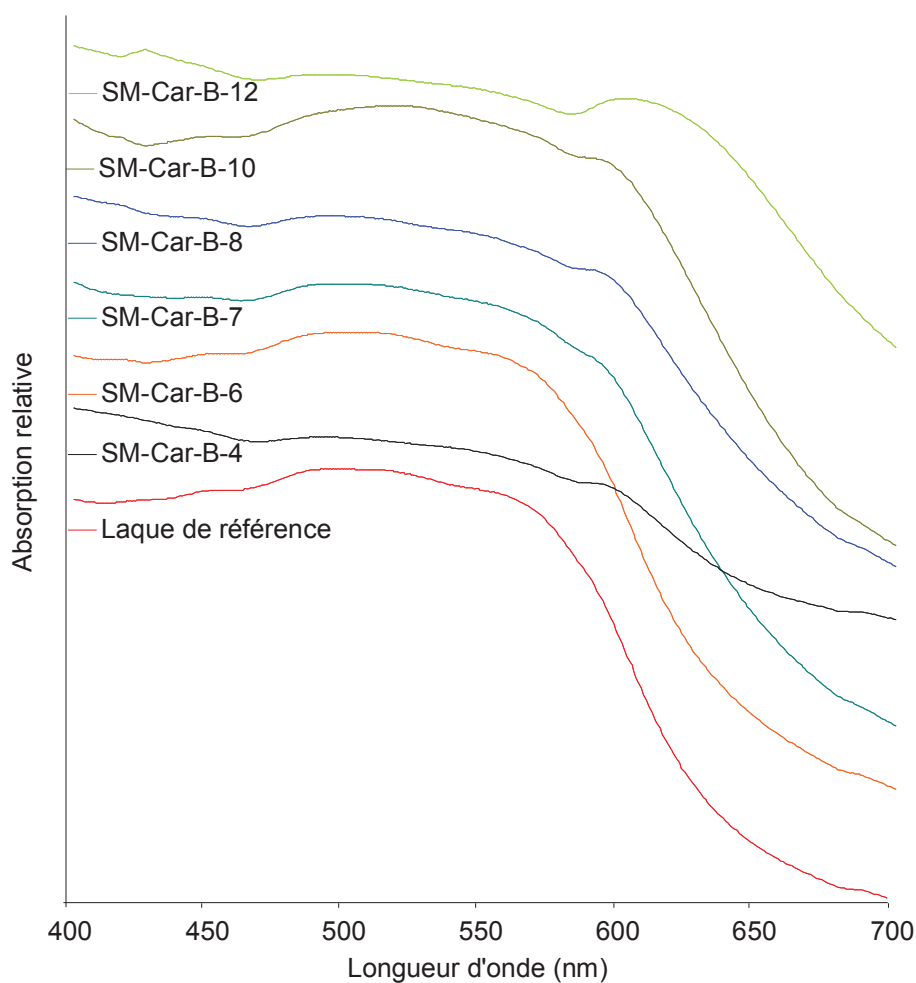


Figure 5-14 : Spectres UV-Visible de la laque de référence et des matériaux synthétisés à différents pH

La Figure 5-14 montre que les spectres d'absorption UV-Visible des matériaux SM-Car-B-X varient en fonction du pH du milieu réactionnel utilisé pour leur synthèse. Dans la gamme de longueur étudiée, ils se présentent sous la forme d'une large bande d'absorption qui est composée de plusieurs bandes d'absorption dont les maxima sont environ égaux à 445, 485, 515 et 565 nm et qui se superposent. De plus, les spectres des matériaux dont le pH de synthèse est compris entre 6 et 8 sont les plus ressemblants à celui de la laque de référence.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus lors de l'analyse de solutions contenant du Carmin à différents pH, qui indiquent qu'un pH compris entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10) permet d'obtenir une couleur proche de la référence.

La Figure 5-15 représente uniquement les spectres de la laque de référence et ceux des matériaux synthétisés à pH = 6 et 7 ayant visuellement la couleur la plus proche de la laque.

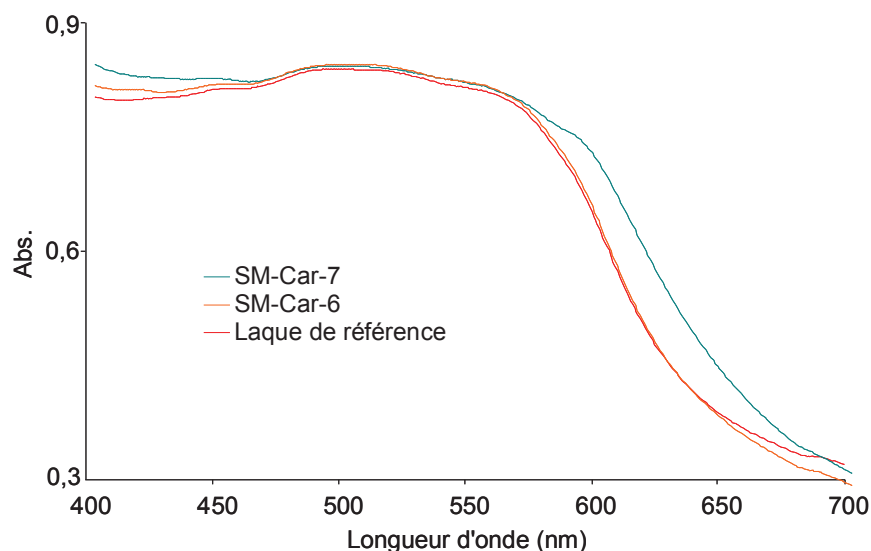


Figure 5-15 : Spectres UV-Visible de la laque de référence et des matériaux SM-Car-B-6 et SM-Car-B-7

La Figure 5-15 montre que la synthèse de silices mésoporeuses selon le protocole Burkett permet d'obtenir des échantillons dont les propriétés optiques sont similaires à celles de la laque de référence lorsque le pH du milieu réactionnel est égal à 6. Le matériau obtenu répond donc aux exigences du cahier des charges concernant l'aspect du matériau.

La caractérisation de ces silices mésoporeuses a été poursuivie en déterminant la composition massique de manière indirecte à partir des analyses effectuées par spectroscopie UV-Visible, RMN du proton et absorption atomique sur les eaux mères et les eaux de lavages récupérées lors des synthèses. La teneur en silice des matériaux a été vérifiée grâce à une analyse thermogravimétrique, qui a montré que les résultats sont cohérents. Le Tableau 5-4 résume la composition de la laque de référence et des matériaux SM-Car-B-X ainsi que les rapports molaires TA / PA correspondants.

Matériau	Laque	SM-B-Car-12	SM-B-Car-10	SM-B-Car-8	SM-B-Car-7	SM-B-Car-6	SM-B-Car-4
% (C ₁₆ TMA ⁺)	/	34	33	28	30	28	34
% (Carmin)	50	54	47	53	50	52	50
% (SiO ₂)	/	12	20	19	20	20	16
Rapport molaire TA / PA du matériau	/	1,0	1,2	0,9	1,0	0,9	1,2

Tableau 5-4 : Composition des matériaux synthétisés à différents pH (et rapports molaires TA / PA correspondants) et de la laque contenant du Carmin

Le Tableau 5-4 montre que tous les matériaux semblent avoir des compositions similaires, avec notamment un taux d'encapsulation en Carmin d'environ 50 % en masse, et donc que les différences de couleur ne proviennent pas de différences de composition mais bien de la variation du pH de synthèse. Une particularité est cependant notée pour le matériau SM-Car-B-12, pour lequel le pourcentage de silice est significativement plus faible (12 % en masse). Ce phénomène peut être expliqué par la difficulté que rencontrent les molécules TEOS pour se condenser en silice lorsque le pH du milieu est supérieur à 11.³³ Ceci sera confirmé ultérieurement par RMN du ²⁹Si (voir § 5.III.A). En outre, les rapports molaires TA / PA sont environ égaux à 1 quel que soit le matériau analysé, ce qui permet de supposer que des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Carmin se sont formés lors des synthèses.

La stabilité de l'encapsulation de ces échantillons lors de leur dispersion en milieux hydrophile ou lipophile durant 24h à 45°C a également été étudiée.

De la même manière que pour les autres principes actifs hydrophiles étudiés, les solutions récupérées après les tests de stabilité effectués dans le Marcol sont translucides quels que soient les matériaux analysés. Ces résultats sont positifs car ils signifient qu'aucun relargage de colorant n'a lieu lors de la mise en solution de ces pigments avec une huile minérale.

Les tests de stabilité effectués en phase aqueuse à pH = 7 indiquent également que les silices mésoporeuses synthétisées à des pH supérieurs à 4 ne subissent aucun relargage de colorant. En revanche, le matériau synthétisé à pH = 4 subit un relargage environ 16 % en masse après 24h en phase aqueuse à 45°C, qui implique une coloration de la solution récupérée après le test de stabilité. La stabilité de l'encapsulation des matériaux synthétisés à des pH inférieurs au pK_{a2}, qui est égal à 5,43, semble donc être moins bonne, ce qui pourrait être dû à des interactions moins fortes entre le colorant et les autres constituants du système

lorsque le Carmin est sous forme acide. Dans tous les cas, la stabilité de l'encapsulation des silices mésoporeuses en colorant est meilleure que celle observée pour la laque de référence, qui relargue 50 % en masse du colorant adsorbé.

Ces résultats montrent que ces silices mésoporeuses semblent être d'excellentes matrices hôtes pour obtenir une encapsulation permanente de Carmin.

De façon à obtenir des informations plus précises sur les interactions entre les différents constituants des matériaux, et éventuellement à déterminer si des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin se forment au cours de la synthèse, des tests de stabilité en milieu éthanolique ont également été effectués. Le Tableau 5-5 résume les pourcentages de perte en principe actif et tensioactif constatés.

Pourcentages de perte	SM-B-Car-12	SM-B-Car-10	SM-B-Car-8	SM-B-Car-7	SM-B-Car-6	SM-B-Car-4
% ($C_{16}TMA^+$)	85	81	68	56	57	69
% (Carmin)	89	82	98	92	86	98
Rapport molaire TA / PA en solution	1,6	1,7	1,2	1,1	1,2	1,2

Tableau 5-5 : Pourcentage de relargage des matériaux SM-Car-B-X lors des tests de stabilité réalisés dans l'éthanol

Le Tableau 5-5 montre que de forts pourcentages de relargage de colorant et de tensioactif sont constatés lors des tests de stabilité effectués sur les silices mésoporeuses. Pour rappel, seul un faible pourcentage de relargage de colorant (2 %) a lieu pour la laque de référence (voir Tableau 5-3).

Les pertes de principe actif et de tensioactif observées lors des tests de stabilité des silices mésoporeuses en milieu éthanolique pourraient être attribuées à la solubilisation d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin. Les rapports molaires TA / PA semblent cependant varier suivant le pH de synthèse des matériaux. En effet, pour les synthèses effectuées à pH inférieur à 10, le rapport molaire TA / PA correspondant au colorant et au tensioactif relargués est environ égal à 1, alors qu'il est plus proche de 2 lorsque les synthèses sont réalisées à des pH supérieurs ou égaux à 10. Cette différence peut être expliquée en observant la formule de la molécule de Carmin en fonction du pH (Figure 5-10).

En effet, pour des pH compris entre pK_{a1} (2,81) et pK_{a2} (5,43), un seul groupement anionique est présent, ce qui permet de supposer que les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin sont formés grâce aux interactions entre ce groupement anionique et la tête polaire cationique du tensioactif (voir matériau SM-Car-B-4 dans le Tableau 5-5).

Lorsque le pH est compris entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10), deux groupements anioniques sont présents sur la molécule de Carmin. La présence d'interaction entre ces deux groupements et deux molécules de tensioactif devrait donc entraîner un rapport molaire TA / PA égal à 2, alors qu'il est plus proche de 1 (voir matériaux SM-Car-B-6, 7 et 8 dans le Tableau 5-5). Cependant, l'encombrement stérique due à la présence du groupement glycoside, qui est localisé à proximité d'un des groupements portant une charge négative, est susceptible d'empêcher les molécules de tensioactif d'approcher de cette zone de la molécule de Carmin. Ce type de gêne stérique, qui a déjà été constaté lors de l'encapsulation de Red 33 (voir Figure 4-16, § 4.I.D), permet d'expliquer que des agrégats $C_{16}TMA^+$ -Carmin présentant un rapport molaire 1:1 sont aussi obtenus dans ce cas.

Enfin, lorsque le pH est supérieur à pK_{a3} (8,10), trois groupements anioniques sont présents sur la molécule de Carmin. Un de ces groupements étant toujours inaccessible à cause de la gêne stérique due au groupement glycoside, les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin devrait présenter un rapport molaire 2:1, ce qui est cohérent dans le cas des matériaux SM-Car-B-10 et SM-Car-B-12 pour lesquels les rapports molaires TA / PA des espèces relarguées en solution sont proches de 2 (voir Tableau 5-5).

Les matériaux SM-Car-B-X présentent des propriétés conformes au cahier des charges, avec en particulier une bonne stabilité de l'encapsulation ainsi qu'un aspect et un toucher agréables. De plus, la synthèse effectuée à $pH = 6$ permet d'obtenir un matériau présentant une couleur similaire à celle de la laque de référence.

La caractérisation des matériaux SM-Car-B-X a été complétée par des analyses physico-chimiques dans le but d'approfondir l'étude des matériaux synthétisés selon le protocole Burkett en déterminant les conséquences de l'encapsulation de Carmin au sein de silices mésoporeuses et du pH de synthèse sur la structure, la texture et la morphologie du matériau.

2- Propriétés physico-chimiques générales

a- Structure : Diffraction de rayons X

L'ordre structural des matériaux SM-Car-B-X a été évalué par DRX. La Figure 5-16 représente les diffractogrammes obtenus pour les matériaux bruts et calcinés.

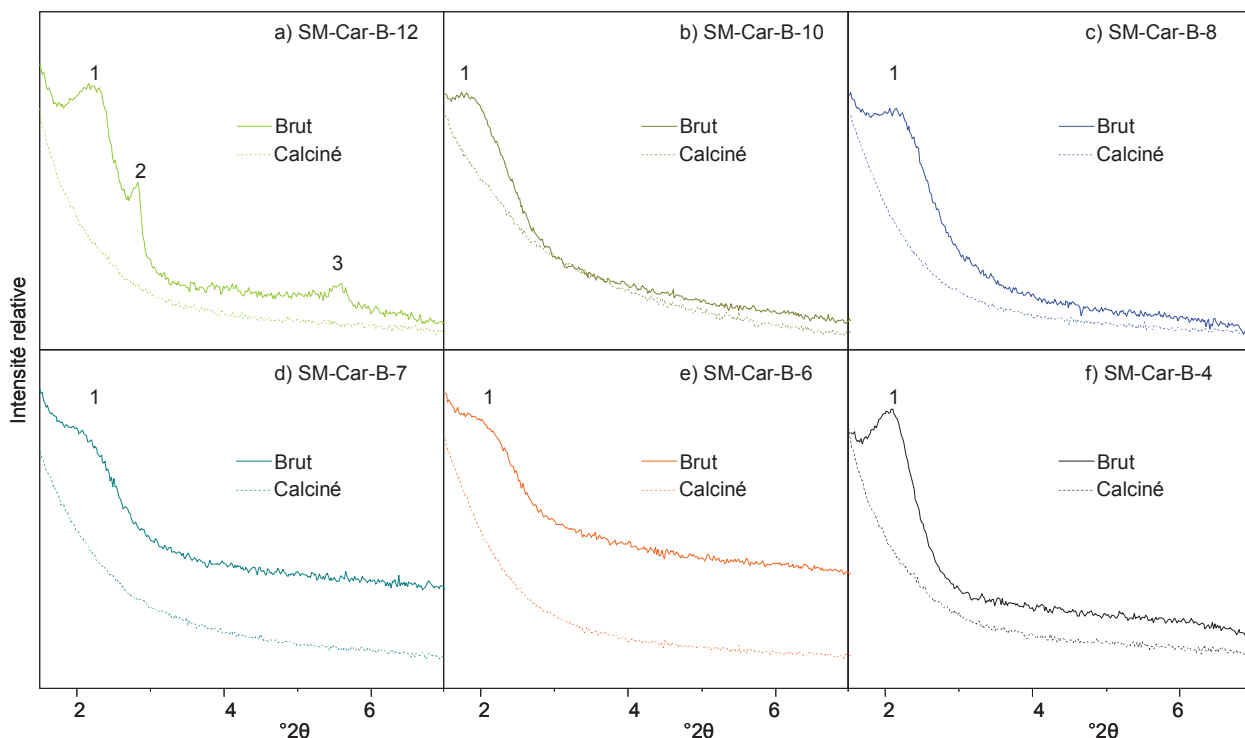


Figure 5-16 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux SM-Car-B-X bruts et calcinés

Les matériaux synthétisés à $\text{pH} \leq 10$ présentent tous une seule réflexion large entre $1,9^\circ 2\theta$ et $2,2^\circ 2\theta$ représentant des distances de l'ordre de 40 Å. L'absence de pics de diffraction indexables en symétrie hexagonale indique que ces matériaux ne possèdent pas une architecture de type MCM-41, alors que le protocole utilisé pour leur synthèse permet de synthétiser une silice mésoporeuse de ce type lorsqu'aucun principe actif n'est introduit dans le milieu réactionnel. Cette réflexion indique néanmoins la présence d'une mésostructuration, qui semble être due à une organisation de la matière organique étant donné que le diffractogramme du matériau calciné ne la présente plus.

La présence de molécules de principe actif semble donc perturber le système espèces silicate / $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ dans le milieu de synthèse, et par conséquent la formation du réseau de silice, ce qui entraîne la formation d'un matériau ne présentant pas d'arrangement des pores.

Le diffractogramme du matériau synthétisé à pH = 12 fait apparaître, en plus de cette réflexion large, deux autres réflexions à $2,9^{\circ}2\theta$ et $5,6^{\circ}2\theta$, représentant respectivement des distances de 31 Å et 16 Å. Ces réflexions sont indexables en d_{001} et d_{002} , caractéristiques d'une structure lamellaire, et peuvent être dues à la présence de matière organique ayant cristallisé en milieu basique, étant donné que le diffractogramme du matériau calciné ne présente pas de réflexion.

b- Porosité des matériaux : Manométrie d'adsorption d'azote

L'étude par adsorption / désorption d'azote des matériaux synthétisés à différents pH a été réalisée. La surface spécifique et le volume poreux, calculés à partir de ces isothermes, ainsi que le diamètre des pores sont consignés dans le Tableau 5-6. Les résultats, décrits dans ce paragraphe, montrent que le pH du milieu de synthèse a une influence sur le type de matériau obtenu. De façon à pouvoir comparer les matériaux entre eux, l'échelle de l'ordonnée (quantité adsorbée en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ / STP) est la même pour toutes les figures suivantes, qui représentent les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux calcinés et bruts dans certains cas. L'analyse des matériaux récupérés après les tests de stabilité dans l'éthanol selon cette technique aurait été intéressante pour confirmer les résultats décrits au cours de ce chapitre. Malheureusement, la faible quantité de matériau récupéré lors de ces tests de stabilité n'a pas permis d'effectuer ces analyses.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote du matériau SM-Car-B-12 synthétisé à pH = 12 sont visibles sur la Figure 5-17.

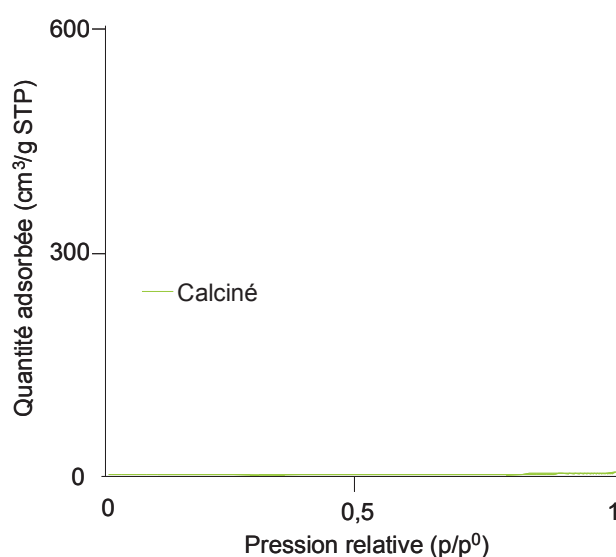


Figure 5-17 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K du matériau SM-Car-B-12 calciné

Ces isothermes d'adsorption / désorption montrent que le matériau synthétisé à pH = 12 présente une très faible porosité. En effet, ces isothermes sont extrêmement plates et la surface spécifique et le volume poreux, respectivement égaux à $1,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0,005 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ sont très faibles. Une synthèse à pH très basique entraîne donc la formation d'un matériau non poreux ou dont la porosité s'effondre lors de la calcination. Ceci confirme les résultats obtenus en DRX, qui montrent la présence d'un composé lamellaire avant calcination et sans ordre à courte distance après calcination.

Sur la Figure 5-18 sont représentées les isothermes d'adsorption / désorption d'azote des matériaux bruts et calcinés synthétisés à des pH compris entre 10 et 6.

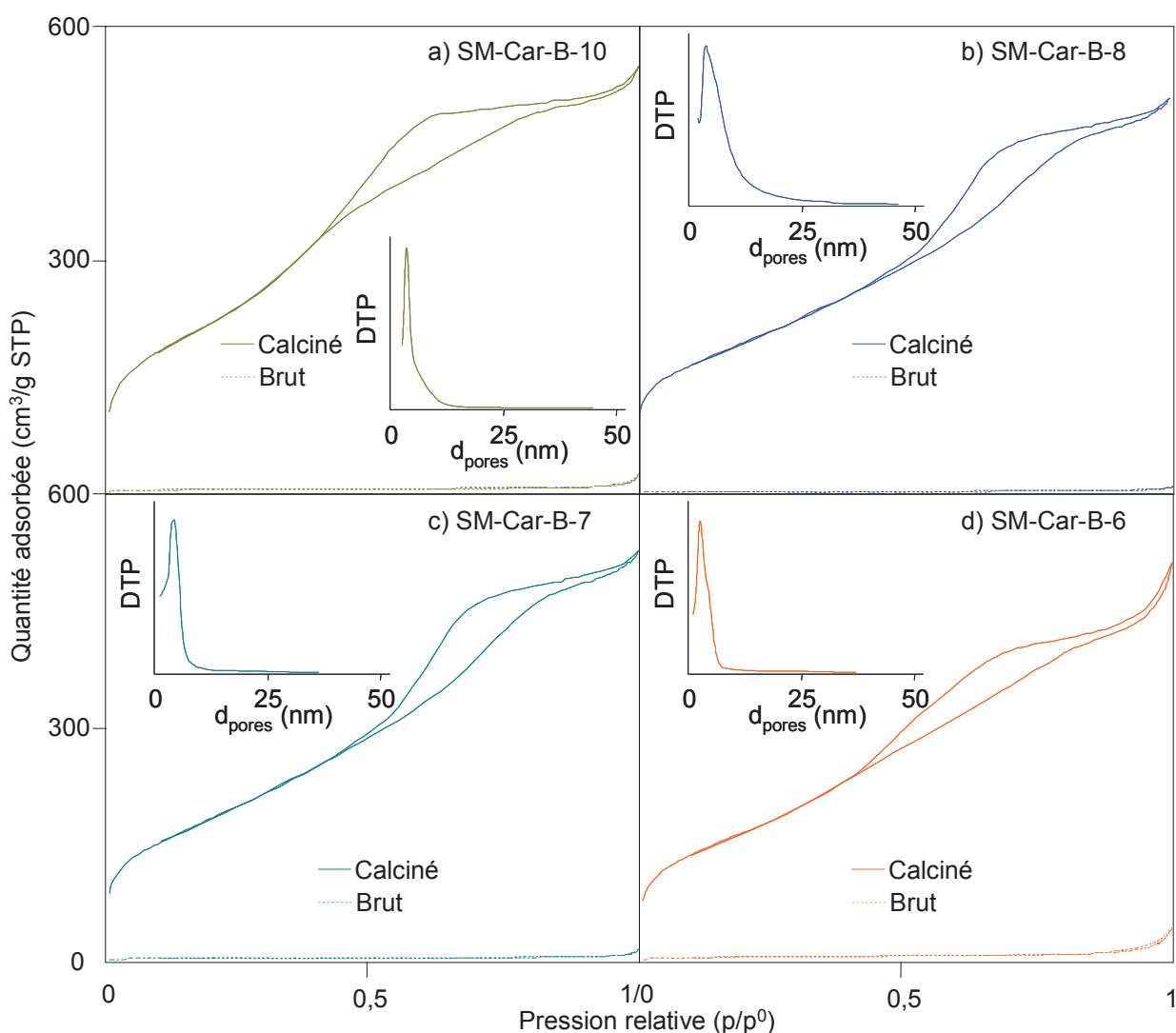


Figure 5-18 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K des matériaux SM-Car-B-10 (a), SM-Car-B-8 (b), SM-Car-B-7 (c) et SM-Car-B-6 (d) bruts et calcinés

Les isothermes d'adsorption / désorption de ces quatre matériaux sont similaires. Elles sont caractéristiques de matériaux mésoporeux. En effet, les inflexions à des pressions relatives environ égale à 0,3 indiquent l'existence de mésoporosité interne, ce qui est confirmé par la distribution de la taille des pores (DTP représentées dans les inserts de la Figure 5-18). Pour chaque matériau, deux populations majoritaires semblent être présentes, avec des tailles de pores environ égales à 3 nm et 8 nm. De plus, les isothermes d'adsorption / désorption des matériaux non calcinés sont plates, exceptés aux pressions relatives très élevées où une très légère augmentation de volume adsorbé est observée, ce qui indique la présence d'une faible proportion de porosité texturale. La majeure partie de la porosité est donc interne, ce qui indique que la matière organique est principalement occluse au sein des pores du matériau.

La Figure 5-18 représente les isothermes d'adsorption / désorption d'azote du matériau SM-Car-B-4 synthétisé à pH = 4.

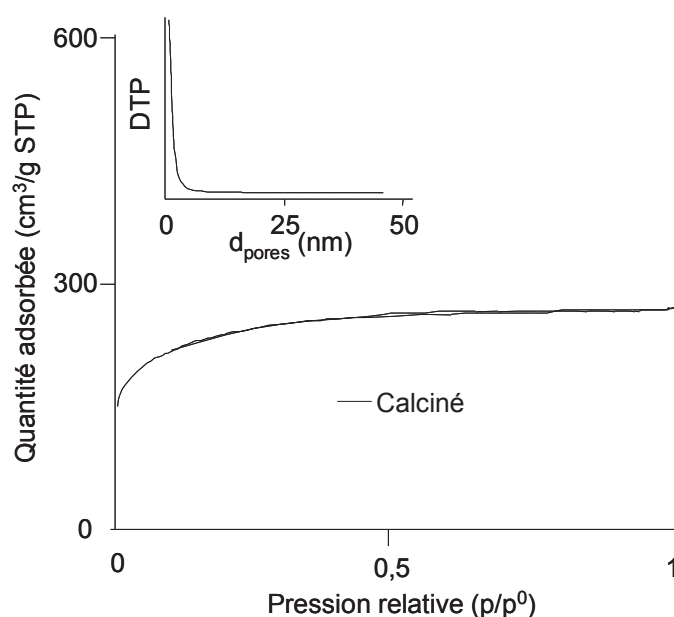


Figure 5-18: Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77K du matériau SM-Car-B-4 calciné

Les isothermes d'adsorption / désorption du matériau SM-Car-B-4 calciné sont du type I selon la classification de l'IUPAC.¹⁹ Ce type d'isotherme est obtenu pour des matériaux microporeux. Cette constatation est confirmée par l'insert de la Figure 5-18, qui montre que la taille des pores est inférieure à la limite de détection de l'appareil, qui est de 1,7 nm. La synthèse effectuée au pH le plus acide engendre donc une modification importante de la texture de la matrice de silice hôte, mais a également une influence sur la stabilité de

l'encapsulation. En effet, il est rappelé que pour cette synthèse, la stabilité de l'encapsulation de colorant est moins bonne que pour les synthèses effectuées à pH plus élevé. Il est donc possible de supposer que cette mauvaise stabilité est due au fait que les micropores sont trop petits pour accueillir les molécules de Carmin et / ou les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin formés au cours de la synthèse. Cette matière organique se placerait alors à la surface du matériau, ce qui sera confirmé ultérieurement grâce aux analyses effectuées par MEB (voir § 5.II.C.2.c).

Les surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètre des pores calculés à partir des isothermes d'adsorption / désorption précédentes sont consignés dans le Tableau 5-6.

Matériaux	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)
SM-Car-B-12	1,2	0,01	(non poreux)
SM-Car-B-10	826	0,74	2,8
SM-Car-B-8	773	0,69	2,9
SM-Car-B-7	690	0,72	2,5
SM-Car-B-6	624	0,71	2,8
SM-Car-B-4	595	0,33	< 1,7

Tableau 5-6 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètre des pores des matériaux SM-Car-B-X calcinés

Le Tableau 5-6 montre que les matériaux synthétisés à des pH compris entre 6 et 10 présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés, respectivement équivalents comprises entre 600 et 800 $m^2.g^{-1}$ et environ égales 0,7 $cm^3.g^{-1}$, ce qui est caractéristique des silices mésoporeuses. De plus, il apparaît que la surface spécifique de ces matériaux est de plus en plus faible lorsque le pH de synthèse diminue.

En outre, les matériaux synthétisés aux pH les plus basiques (pH = 12) et acides (pH = 4) ont des volumes poreux inférieurs aux autres puisqu'ils sont respectivement non poreux et microporeux.

c- Morphologie : Microscopie Électronique

La morphologie des matériaux SM-Car-B-X a été observée par Microscopie électronique à Balayage (MEB). La Figure 5-19 représente les clichés MEB obtenus pour les matériaux SM-Car-B-10, SM-Car-B-8, SM-Car-B-7 et SM-Car-B-6 bruts.

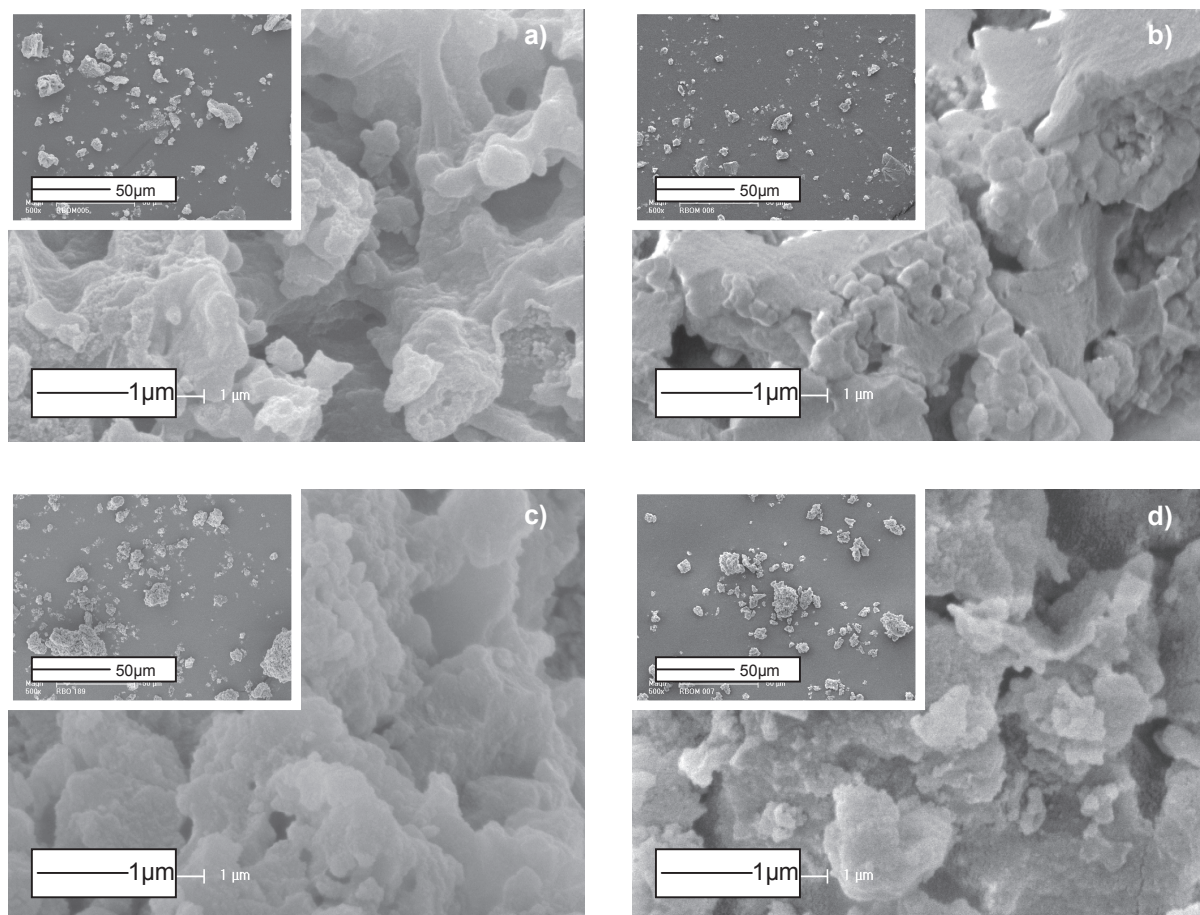


Figure 5-19 : Clichés MEB des matériaux SM-Car-B-10 (a), SM-Car-B-8 (b), SM-Car-B-7 (c) et SM-Car-B-6 (d) (grossissement 500× et 16000×)

Les échantillons synthétisés à des pH compris entre 6 et 10 (Figure 5-19 b, c d et e) se présentent sous la forme de d'agglomérats de tailles comprises entre 5 et 25 μm, constitués de particules élémentaires relativement sphériques dont la taille est comprise entre 100 et 200 nm. Cette morphologie est semblable à la majorité des autres morphologies présentées dans ce manuscrit qui sont caractéristiques de silices mésoporeuses.

En outre, les clichés MEB des matériaux obtenus après calcination (non représentés) sont semblables, ce qui montre que la matière organique présente dans le matériau brut de synthèse ne se situe pas entre les particules, et donc que le tensioactif et le colorant ne sont pas localisés à la surface des particules de silices, en accord avec les résultats obtenus par manométrie d'adsorption d'azote.

Une analyse par Microscopie Électronique en Transmission (MET) a également été effectuée sur l'ensemble de ces quatre matériaux. La Figure 5-20 représente certains des clichés obtenus.

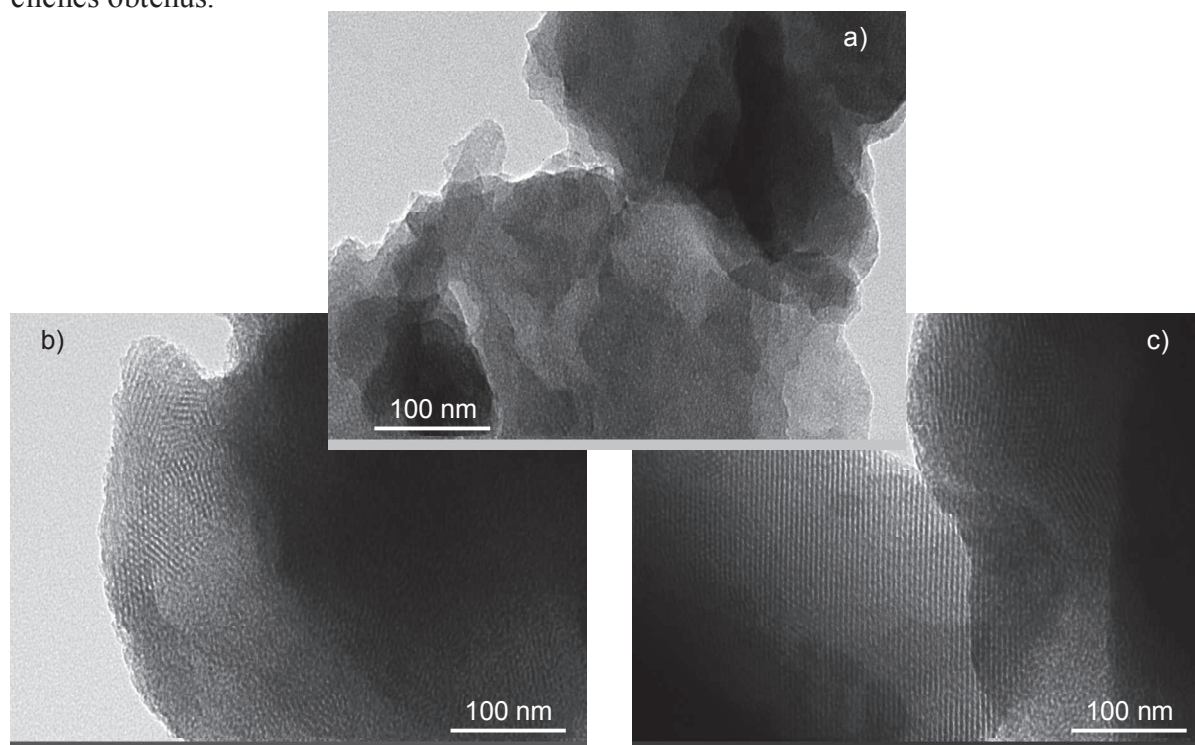


Figure 5-20 : Exemples de clichés MET des matériaux SM-Car-B-10, 8, 7 et 6 bruts (grossissement 50000×)

L'organisation poreuse de l'ensemble de ces quatre matériaux est hétérogène. En effet, ces échantillons présentent des zones où la porosité est totalement désordonnée, (Figure 5-20a) partiellement ordonnée (Figure 5-20b) ou organisée sous forme de canaux (Figure 5-20c). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en DRX qui montrent qu'une mésostructuration existe au sein de ces matériaux. En revanche, les diffractogrammes obtenus n'indiquent pas que ces matériaux présentent une symétrie hexagonale malgré la présence de canaux sur certains clichés MET.

Les matériaux synthétisés à $\text{pH} = 12$ et à $\text{pH} = 4$ présentent des morphologies différentes. Les Figures 5-21 et 5-22 représentent les clichés MEB obtenus respectivement pour les matériaux SM-Car-B-12 et SM-Car-B-4, bruts et calcinés.

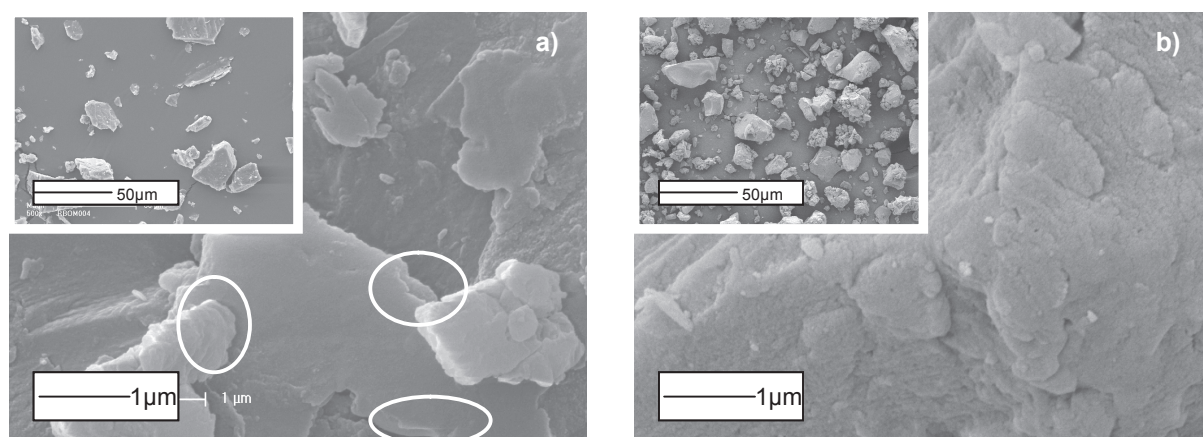


Figure 5-21 : Clichés MEB des matériaux SM-Car-B-12 brut (a) et calcinés (b) (grossissement 500× et 16000×)

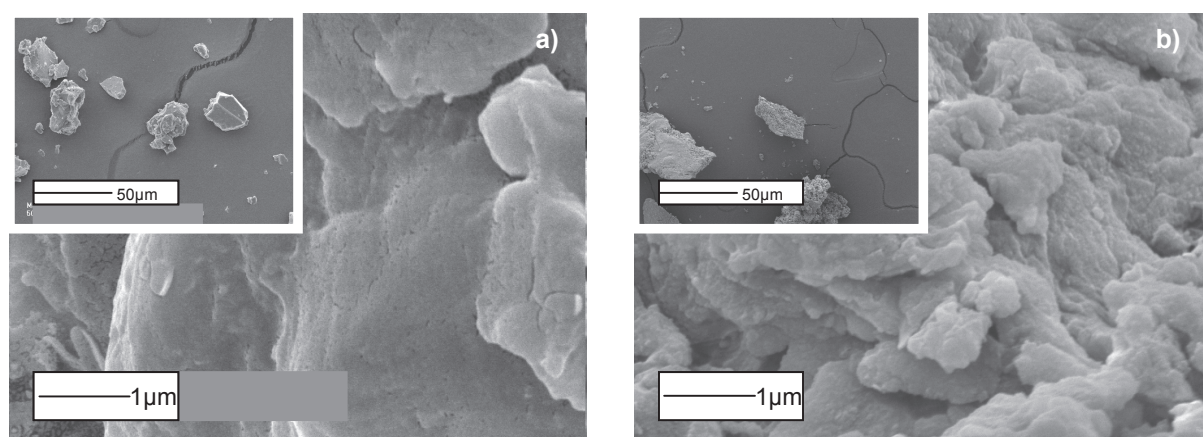


Figure 5-22 : Clichés MEB des matériaux SM-Car-B-4 brut (a) et calciné (b) (grossissement 500× et 16000×)

Les matériaux synthétisés à $\text{pH} = 12$ (Figure 5-21) et à $\text{pH} = 4$ (Figure 5-22) se présentent sous la forme de blocs mesurant entre $5\ \mu\text{m}$ et $40\ \mu\text{m}$, qui ne semblent pas être constitués de particules élémentaires. Ces différences confirment que les synthèses effectuées à pH très basique ($\text{pH} = 12$) ou très acide ($\text{pH} = 4$) permettent d'obtenir des matériaux différents de ceux synthétisés à des pH compris entre 6 et 10.

Les zones entourées en blanc sur le cliché du matériau SM-Car-B-12 brut (Figure 5-21a) montrent la présence de plaquettes caractéristiques d'une structure lamellaire, ce qui confirme les résultats obtenus en DRX. De plus, les analyses effectuées sur ce matériau par Microscopie Électronique en Transmission (clichés non représentés) montrent que ce matériau est dense et qu'il ne présente donc pas de porosité, ce qui confirme les résultats obtenus par manométrie d'adsorption d'azote.

La différence entre les clichés des matériaux SM-Car-B-4 brut (Figure 5-22a) et calciné (Figure 5-22b) indique que la matière organique contenu dans cet échantillon est située à la surface des particules de silice. Ceci est probablement dû au fait que les micropores de ce matériau sont trop petits pour contenir les agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin formés au cours de la synthèse. Ce phénomène permet d'expliquer la mauvaise stabilité de l'encapsulation de ce matériau.

3- Conclusion

Cette étude a permis de démontrer que le pH du milieu de synthèse a de grandes influences sur les propriétés du matériau obtenu. Il joue un rôle dans la coloration de l'échantillon synthétisé, de par la présence de trois pKa pour la molécule de Carmin, mais également sur la texture, la structure et la morphologie des matériaux, bien que la composition globale des matériaux soit similaire. Le Tableau 5-7 résume les propriétés des matériaux SM-Car-B-X.

	pKa ₃			pKa ₂		
	SM-B-Car-12	SM-B-Car-10	SM-B-Car-8	SM-B-Car-7	SM-B-Car-6	SM-B-Car-4
Couleur du matériau	Violet		Rouge			Rouge orange
Stabilité de l'encapsulation en colorant	Excellente					Moyenne
Rapport molaire des agrégats de type C ₁₆ TMA ⁺ -Carmin	2:1		1:1			
Structure	Lamellaire	Mésostructuration				
Porosité après calcination	Non poreux	Mésoporeux				Microporeux

Tableau 5-7 : Résumé des propriétés des matériaux SM-Car-B-X

Les matériaux obtenus lors des synthèses effectuées à des pH supérieurs au pKa₃ (8,10) sont de couleur violette alors que les échantillons synthétisés à des pH inférieurs à ce pKa sont de couleur rouge. La synthèse réalisée à pH = 6 permet d'obtenir un matériau présentant une couleur similaire à celle de la laque de référence.

Les matériaux présentent une excellente stabilité de l'encapsulation en colorant, excepté l'échantillon SM-Car-B-4 obtenu à un pH inférieur au pKa₂ (5,43). Ceci est probablement dû au fait que ce matériau est microporeux, ce qui implique que la matière organique n'est pas occluse au sein des pores mais qu'elle se place à la surface des particules.

L'échantillon SM-Car-B-12 synthétisé à un pH supérieur au pK_{a3} (8,10) présente également des propriétés différentes des matériaux synthétisés à des pH compris entre pK_{a2} et pK_{a3} . En effet, la matière organique présente au sein de ce matériau, qui n'est pas poreux, possède une structure lamellaire.

Les tests de stabilité de l'encapsulation réalisés dans l'éthanol ont montré que des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin sont présents au sein des matériaux. Ils possèdent des rapports molaires TA / PA proche de 1 lorsque le pH de synthèse est inférieur au pK_{a3} et proche de 2 lorsque ce pH est supérieur à ce pK_{a3} . La caractérisation des matériaux récupérés après ces tests de stabilité aurait été intéressante pour confirmer les résultats décrits au cours de ce chapitre. Malheureusement, la faible quantité de matériau récupéré lors de ces tests de stabilité n'a pas permis d'effectuer ces analyses.

Les résultats optimaux pour l'étude de l'encapsulation de Carmin sont donc obtenus lorsque les synthèses sont effectuées à des pH compris entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10), qui permettent d'obtenir des silices mésoporeuses présentant des propriétés conformes au cahier des charges.

Dans le but de compléter cette étude, une analyse par RMN du solide a été effectuée sur l'ensemble des matériaux présentés au cours de ce chapitre.

III- Caractérisation par RMN du solide des constituants de la silice mésoporeuse

A- Degré de condensation du réseau de silice : RMN du ^{29}Si

Les matériaux SM-Car-B-X et l'échantillon SM-Car-V₂₀ ont été analysés par RMN ^{29}Si , en découplant les protons (MAS-Dec, cf. § 2.III.G) dans le but de déterminer le degré de condensation du réseau de silice en fonction du protocole et du pH de synthèse. Dans chaque cas, la proportion d'espèces de type Q_n , avec $2 \leq n \leq 4$ (cf. § 1.I.C) sera évaluée. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 5-23.

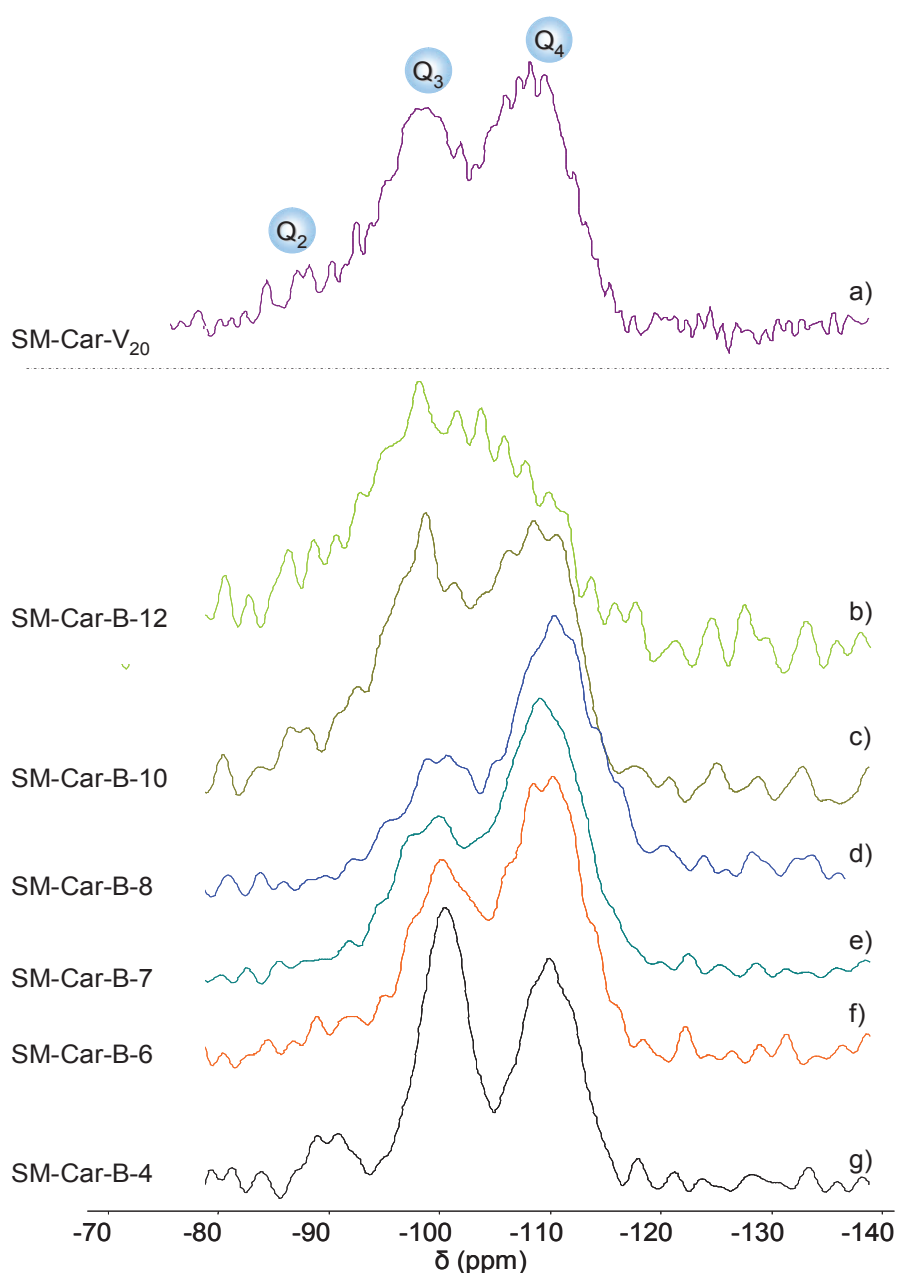


Figure 5-23 : Spectres RMN ^{29}Si MAS-Dec des matériaux SM-Car- V_{20} (a) SM-Car-B-12 (b), SM-Car-B-10 (c), SM-Car-B-8 (d), SM-Car-B-7 (e), SM-Car-B-6 (f) et SM-Car-B-4 (g)

Trois résonances à environ -110 ppm, -100 ppm et -91 ppm, correspondant respectivement aux unités Q_4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q_3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$) et Q_2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), sont détectées pour tous les échantillons. La déconvolution de chaque spectre, réalisée en utilisant le logiciel DMfit,³⁴ permet de déterminer l'aire de chaque signal, et donc la proportion de chaque d'espèce Q_n ($2 \leq n \leq 4$) dans les différents matériaux. Les proportions obtenues pour chaque matériau étudié sont consignées dans le Tableau 5-8.

Matériaux	SM-Car-V ₂₀	SM-Car-B-12	SM-Car-B-10	SM-Car-B-8	SM-Car-B-7	SM-Car-B-6	SM-Car-B-4
% Q ₄	58	35	51	62	64	59	43
% Q ₃	35	42	41	32	32	33	50
% Q ₂	7	22	8	4	4	7	7

Tableau 5-8 : Proportion en Q₄, Q₃ et Q₂ des matériaux contenant du Carmin

Le Tableau 5-8 montre que le matériau SM-Car-V₂₀ synthétisé selon le protocole Voegtlin et les échantillons SM-Car-B-8, SM-Car-B-7 et SM-Car-B-6, synthétisés selon le protocole Burkett à des pH compris entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10) possèdent des proportions en espèces Q_n semblables, en tenant compte de l'incertitude de mesure (5 %). Ces proportions, respectivement égales à environ 60 % de Q₄, 35 % de Q₃ et 5 % de Q₂, sont également similaires à celles obtenues dans le cas de l'encapsulation de colorants synthétiques au sein de silice mésoporeuses.

En revanche, les matériaux synthétisés selon le protocole Burkett à des pH supérieurs à pK_{a3} (8,10) ou inférieurs à pK_{a2} (5,43) semblent avoir des proportions en espèces Q₂ et Q₃ plus importantes, ce qui indique que la quantité de défauts de type silanol présents au sein de la matrice est plus importante.

Par ailleurs, le rapport signal / bruit du spectre RMN ²⁹Si du matériau SM-Car-B-12 n'est pas élevé, ce qui est dû au fait que la quantité de silice de cet échantillon est trop faible (12 % en masse). Il est cependant possible de constater que ce matériau possède le degré de condensation le plus faible de tous les échantillons. La réversibilité de la réaction de condensation du TEOS qui peut devenir importante lorsque le pH est supérieur à 11 peut expliquer la mauvaise condensation de la silice dans ce cas,³³ comme cela a déjà été mentionné au § 5.II.C.1,

Enfin, le spectre RMN ²⁹Si du matériau SM-Car-B-4 est bien résolu, ce qui indique que cet échantillon est mieux organisé au niveau local.

Les synthèses effectuées à des pH compris entre les pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10) de la molécule de Carmin permettent donc d'obtenir des matériaux similaires présentant les matrices siliciques les mieux condensées et donc certainement les plus stable dans le temps.

B- Intégrité et mobilité des composants organiques : RMN du ^{13}C

Les matériaux contenant du Carmin ont également été analysés par RMN du ^{13}C en utilisant la technique de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée CPMAS (cf. § 2.III.G). Ces analyses ont été effectuées dans le but de confirmer l'intégrité des espèces organiques tels que le Carmin ou le $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$, mais également pour étudier la mobilité des molécules au sein du matériau³⁵ et pour déterminer l'influence du pH de synthèse sur les matériaux obtenus selon le protocole Burkett. Pour chaque spectre, l'attribution des résonances aux différents carbones a été réalisée grâce à l'estimation des déplacements chimiques effectuée à partir du logiciel ACDLab. Les résonances observées sont bien résolues mais correspondent majoritairement à des carbones quaternaires, ce qui élimine la possibilité de vérifier expérimentalement l'attribution grâce au déphasage dipolaire. Les attributions proposées ne sont donc que des suggestions qui n'ont pas pu être vérifiées. Pour plus de clarté, un numéro a été attribué à chaque atome de carbone des composants organiques correspondants ($\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et Carmin).

1- Matériau synthétisé selon le protocole Voegtlin₂₀

Dans un premier temps, le spectre RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du matériau SM-Car-V₂₀, synthétisé selon le protocole Voegtlin, a été comparé à celui obtenu lors de l'analyse du Carmin pur. Les deux spectres sont représentés sur la Figure 5-24.

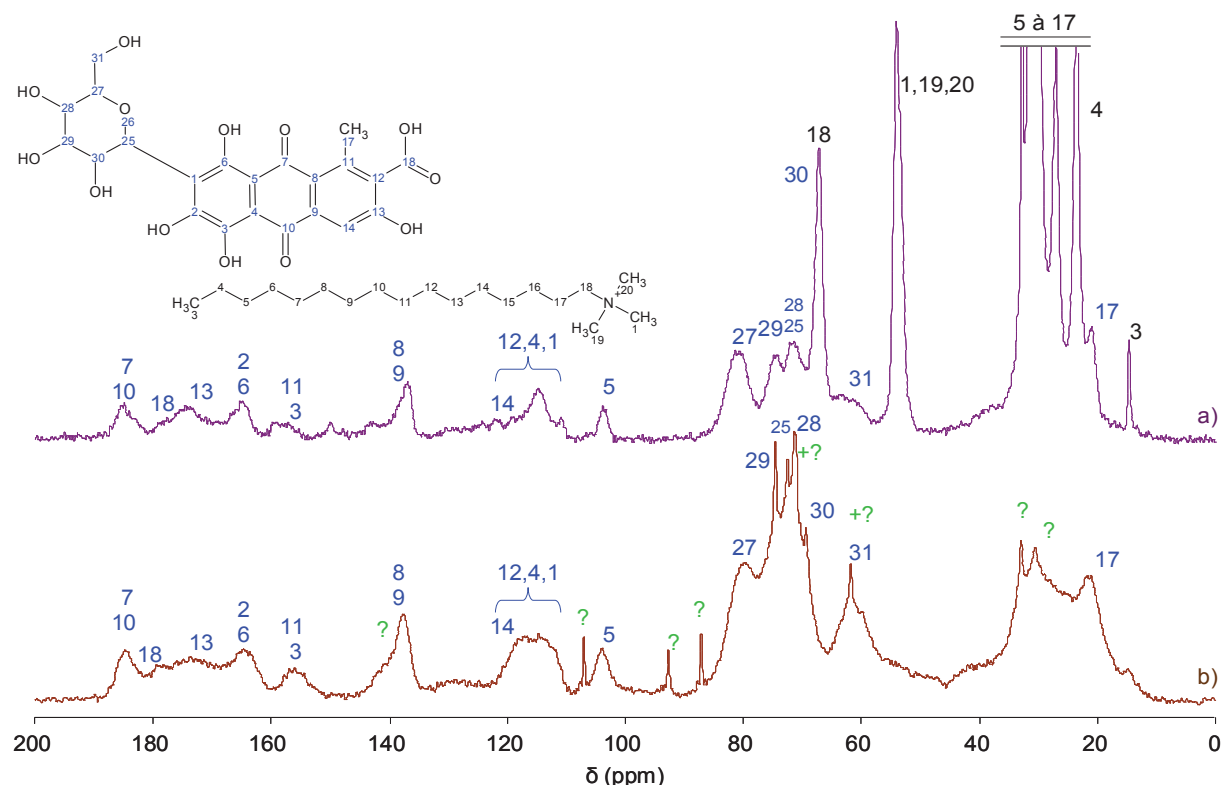


Figure 5-24 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS du matériau SM-Car-V₂₀ (a) et du Carmin pur (b)

La Figure 5-24a confirme la présence du tensioactif au sein du matériau SM-Car-V₂₀, car les résonances caractéristiques du C₁₆TMA⁺ présentes entre 0 ppm et 70 ppm sont détectées (chiffres en noir).

Les résonances dont l'attribution est réalisée avec les chiffres notés en bleu correspondent à celles induites par la présence des molécules de Carmin. De plus, les impuretés présentes dans le Carmin pur (Figure 5-24b), dont les résonances fines sont notées avec un "?" sur le spectre correspondant, ne sont pas détectées sur le spectre du matériau contenant du Carmin encapsulé. Ceci qui indique que ces impuretés sont probablement restées en solution dans les eaux mères et n'ont pas été incorporées dans le matériau.

Les résultats obtenus au cours des différentes caractérisations réalisées sur le matériau SM-Car-V₂₀ ont permis de supposer qu'il contient des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Carmin. Une analyse par RMN ¹³C a donc été effectuée sur le matériau obtenu lors de la synthèse de ce type d'agrégats. La Figure 5-25b représente le spectre RMN ¹H-¹³C CPMAS obtenu pour cet agrégat (b). Pour rappel, il est accompagné du spectre du matériau SM-Car-V₂₀ (a).

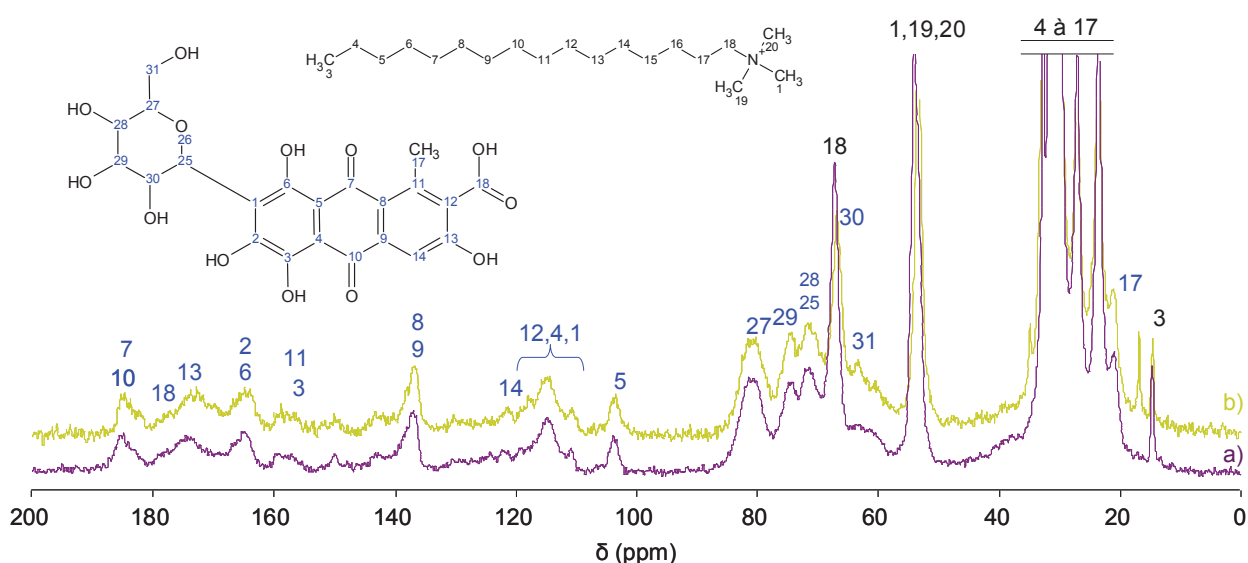


Figure 5-25 : Spectres RMN ¹H-¹³C CPMAS du matériau SM-Car-V₂₀ (a) et des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Carmin (b)

Les deux spectres semblent comparables en tout point, ce qui indique que des agrégats de type C₁₆TMA⁺-Carmin sont effectivement présents au sein du matériau SM-Car-V₂₀. Ce résultat permet de proposer une esquisse de mécanisme de l'encapsulation de Carmin au sein de silices mésoporeuses. Les agrégats de type C₁₆TMA⁺-Carmin se formeraient lors de l'ajout de colorant à la solution contenant le tensioactif dissout dans l'eau, ce qui est cohérent avec

l'augmentation de la viscosité du mélange observée. L'ajout du TEOS au milieu réactionnel serait ensuite suivi de la condensation de la silice autour de ces agrégats.

2- Matériaux synthétisés selon le protocole Burkett

Les analyses RMN ^1H - ^{13}C CPMAS des matériaux SM-Car-B-X, synthétisé selon le protocole Burkett à différents pH compris entre 4 et 12, ont été effectuées. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 5-26.

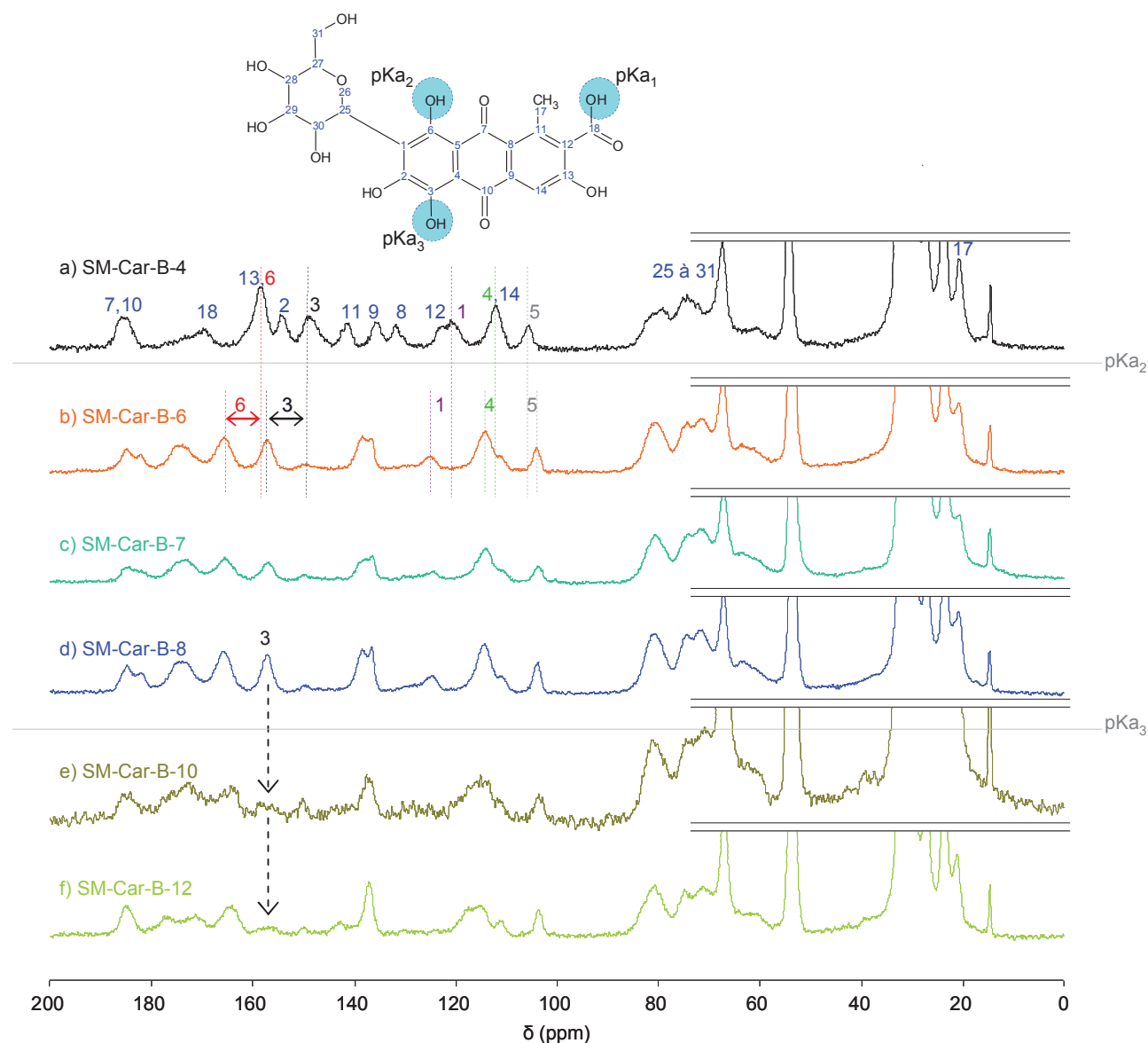


Figure 5-26 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS des matériaux SM-Car-B-4 (a), SM-Car-B-6 (b), SM-Car-B-7 (c), SM-Car-B-8 (d), SM-Car-B-10 (e) et SM-Car-B-12 (f)

Les résonances correspondant à la molécule de tensioactif et au groupement glycoside de la molécule de Carmin, présentes entre 0 et 70 ppm sur les spectres de la Figure 5-26, sont identiques quel que soit le matériau analysé, ce qui indique que le pH de synthèse n'a pas d'influence sur le $C_{16}TMA^+$ et ce groupement du Carmin.

En revanche, les résonances présentes entre 100 et 200 ppm correspondant à la molécule de Carmin diffèrent suivant le matériau étudié. Il est particulièrement intéressant de constater que ces échantillons peuvent être classés en trois groupes suivant l'allure de leur spectre :

- Le spectre du matériau SM-Car-B-4, synthétisé à pH inférieur à pK_{a2} (5,43), est bien résolu. Il montre que la molécule de Carmin est intacte car l'ensemble des résonances a été attribué aux différents carbones de la molécule de colorant grâce à l'estimation des déplacements chimiques effectuée à partir du logiciel ACDLab. Cette simulation a été effectuée en tenant compte de la déprotonation du groupement carbonyle porté par le carbone C18 qui survient lorsque le pH de synthèse est compris entre pK_{a1} (2,81) et pK_{a2} (5,43). Pour rappel, les interactions entre ce groupement anionique et la tête polaire cationique du tensioactif sont à l'origine de la formation des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin présentant un rapport TA / PA de 1:1.
- Les spectres des matériaux SM-Car-B-6, -7 ou -8, synthétisés à des pH compris entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10), sont similaires entre eux mais significativement différents de celui observé pour le matériau SM-Car-B-4. Ceci peut être expliqué par la déprotonation du groupement hydroxyle porté par le carbone C6 lorsque le pH de synthèse est supérieur à pK_{a2} (5,43). En effet, la présence d'une charge négative sur l'atome d'oxygène entraîne un déplacement de la position des résonances correspondant aux carbones C1, C3, C4, C5 et C6, comme observé sur les spectres de ces matériaux (voir Figure 5-26 b, c et d). Ces variations sont en accord avec ce qui est suggéré par l'estimation des déplacements chimiques de la molécule présentant deux groupements hydroxyles déprotonés, effectuée à partir du logiciel ACDLab. Par ailleurs, il a été montré que l'encombrement stérique dû à la présence du groupement glycoside empêche les molécules de tensioactif d'interagir avec le groupement anionique porté par le carbone C6. Ceci explique la grande influence de cette charge négative sur l'allure des spectres obtenus, mais également le fait que des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin présentant un rapport TA / PA de 1:1 sont présents au sein de ces matériaux.
- Les spectres des matériaux SM-Car-B-10, ou -12, synthétisés à des pH supérieurs à pK_{a3} (8,10) sont similaires entre eux et ressemblent fortement à ceux obtenus dans le

cas des matériaux synthétisés entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10). Ces résultats correspondent à l'estimation des déplacements chimiques effectuée à partir du logiciel ACDLab, qui montrent que la déprotonation du groupement hydroxyle porté par le carbone C3 implique effectivement une modification moins importante que précédemment dans la position des résonances. Le seul changement significatif est observé aux environs de 155 ppm pour la résonance correspondant au carbone C3. En effet, cette résonance est moins intense sur les spectres des matériaux SM-Car-B-10, ou -12 synthétisés à des pH supérieurs à pK_{a3} (8,10). Ceci est probablement dû à la déprotonation du groupement hydroxyle présent sur le carbone C3 et / ou à la présence d'interactions entre ce groupement anionique et la tête polaire du tensioactif, ce qui est cohérent avec l'augmentation du rapport molaire TA / PA des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin présents au sein de ces matériaux, qui est proche de 2:1 pour ces échantillons (cf. § 5.II.C.1).

IV- Conclusion sur l'encapsulation de Carmin

La synthèse effectuée selon le protocole Voegtlin₂₀ à pH basique a permis d'obtenir un matériau contenant du Carmin dont la majorité des propriétés sont conformes au cahier des charges. En effet, ce matériau est coloré, ne dégage pas d'odeur, est agréable au toucher et la stabilité de l'encapsulation de colorant est excellente quel que soit le solvant cosmétique utilisé. L'ensemble des caractérisations physico-chimiques effectuées montre que la présence de Carmin n'a pas d'influence significative sur la structure, la texture ou la morphologie du matériau, l'ensemble des propriétés physico-chimiques du matériau SM-Car-V₂₀ étant similaire à celles d'un matériau de type MCM-41 obtenu selon le protocole Voegtlin₂₀ sans introduction de principe actif dans le milieu réactionnel. De plus, il a été montré que le Carmin encapsulé au sein de la silice mésoporeuse interagit avec le tensioactif et la silice, d'une part car la stabilité de l'encapsulation en milieu solvant est excellente et d'autre part car il y a probablement formation d'agrégats du type $C_{16}TMA^+$ -Carmin au sein du matériau. Cependant, la couleur du matériau obtenu est très différente de celle de la laque de référence.

L'étude de l'influence du pH sur la molécule de Carmin a permis de définir une relation entre la couleur des matériaux obtenus et le pH du milieu réactionnel utilisé au cours de la synthèse. En effet, la molécule de Carmin possède trois pK_a ($pK_{a1} = 2,81$; $pK_{a2} = 5,43$; $pK_{a3} = 8,10$), chacun d'entre eux correspondant à un changement de forme de la molécule qui implique une variation significative de la couleur.

Dans le but d'obtenir une silice mésoporeuse présentant une couleur similaire à celle du matériau de référence, plusieurs synthèses ont été réalisées en variant le pH du milieu réactionnel. Cependant, étant donné que le protocole Voegtlin nécessite l'utilisation de silicate de sodium qui précipite à des pH inférieurs ou égaux à 8,5, ces synthèses ont été effectuées à partir du protocole Burkett pour lequel ce type de problème n'est pas rencontré car la source de silice employée est le TEOS. Des matériaux colorés, ne dégageant pas d'odeur, agréables au toucher et présentant une excellente stabilité de l'encapsulation en milieux solvant ont été obtenus. Une couleur proche de la référence, constituée de Carmin adsorbé sur de l'alumine, a pu être obtenue lorsque la synthèse est effectuée à pH = 6. Des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin, dont le rapport molaire TA / PA varie en fonction du pH de synthèse, sont présents au sein de ces matériaux. En effet, les matériaux dont la synthèse est effectuée à des pH inférieurs à pK_{a3} sont constitués d'agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin présentant un rapport molaire TA / PA égal à 1 alors que ceux dont la synthèse est effectuée à des pH supérieurs à pK_{a3} contiennent des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -Carmin possédant un rapport molaire TA / PA proche de 2. Cette différence peut être expliquée à partir de la forme de la molécule de Carmin en fonction du pH. Aucun des matériaux synthétisés ne présente cependant une structure de type MCM-41, ce qui est probablement dû à la présence d'interactions entre le Carmin et le système espèces silicates / tensioactif dans le milieu réactionnel. En outre, les résultats des caractérisations physico-chimiques montrent que le pH de synthèse joue un rôle sur la structure, la texture et la morphologie des matériaux obtenus. En effet, les matériaux synthétisés à $pH > pK_{a3}$ ou $pH < pK_{a2}$ présentent des propriétés significativement différentes des matériaux synthétisés à des pH compris entre ces deux pK_a . Les résultats optimum pour l'encapsulation de Carmin sont donc obtenus en utilisant le protocole Burkett et lorsque les synthèses sont effectuées à des pH compris entre pK_{a2} (5,43) et pK_{a3} (8,10), qui permettent d'obtenir des silices mésoporeuses présentant des propriétés conformes au cahier des charges.

En outre, la synthèse SM-Car-B-6 permettant d'obtenir un matériau dont l'ensemble des propriétés satisfait le cahier des charges, elle a été reproduite à plus grande échelle dans le but d'avoir suffisamment de produit pour effectuer des essais de formulation cosmétique. Les premiers résultats de formulation obtenus montrent des propriétés cosmétiques prometteuses.

Références bibliographiques du Chapitre 5

- ¹ Diaz-Flores, L.L.; Juna-Barcenas, G. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2005, 33, 261.
- ² Allevi, P.; Anastasia, M.; Binngnam, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1998, 1, 575.
- ³ Manzoori, J.L.; Sorouraddin, M.H.; Haji-Shabani, A.M. *Talanta*, 1998, 46, 1379.
- ⁴ Berzas, J.J.; Rodriguez-Flores, J.; Villasenor-Llerena, M.J.; Rodriguez-Farinas, N. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 391, 353.
- ⁵ Mihail, N.; Cracium, C. *Naturwissenschaften*, 1970, 57, 500.
- ⁶ Overeem, J.C.; Van der Kerk, G.J.K. *Recl. Trav. Chim. Pay. B.*, 1964, 83, 1023.
- ⁷ Özen, A.S.; Doruker, P.; Aviyente, V. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 13506.
- ⁸ Voegtlin A.C.; Matijasic A.; Patarin J.; Sauerland C.; Grillet Y.; Huve L. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 137.
- ⁹ Gaslain, F.; Stage Post-Doctoral effectué au sein de l'équipe MPC de l'IS2M, 2006.
- ¹⁰ Göktürk, S. *J. Photoch. and Photobio. A*, 2005, 169, 115.
- ¹¹ Tavcer, P.F. *Dyes pigment.*, 2004, 63, 181.
- ¹² Akbas, H.; Taner, T. *Spectrochim. Acta A.*, 2009, 73, 150.
- ¹³ Simoncic, B.; Span, J. *Dyes Pigments* 1998, 36, 1.
- ¹⁴ Diaz Garcia, M.E.; Sanz-Medel, A. *Talanta* 1986, 33, 255.
- ¹⁵ Caetano, W.; Tabak, M. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 225, 69.
- ¹⁶ Tavcer, P.F., Span, J. *Text. Res. J.* 1999, 69, 278.
- ¹⁷ Minch, M.J., Shah, S.S. *J. Org. Chem.* 1979, 44, 3252.
- ¹⁸ Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- ¹⁹ Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- ²⁰ Hartley, G.S. *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 648.
- ²¹ Tavcer, P.F. *Dyes pigment.*, 2004, 63, 181.
- ²² Göktürk, S. *J. Photoch. and Photobio. A*, 2005, 169, 115.
- ²³ Akbas, H.; Taner, T. *Spectrochim. Acta A.*, 2009, 73, 150.
- ²⁴ Gao, H.W.; Wang, N.; Li, Y.C. *J. Appl. Spec.* 2003, 70, 848.
- ²⁵ Sarkar, M.; Poddar, S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 221, 181.

- ²⁶ Sarkar, M.; Poddar, S. *Spectrochim. Acta A*, 1999, 55, 1737.
- ²⁷ Sabate, R.; Gallardo, M.; de la Maza, A.; Estelrich, J. *Langmuir* 2001, 17, 6433.
- ²⁸ Sabate, R.; Gallardo, M.; Estelrich, J. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 233, 205.
- ²⁹ Rottman, C.; Turniansky, A.; Avnir, D. *J. Sol Gel Sci. Techn.*, 1998, 13, 17.
- ³⁰ Rasimas, J.P.; Berglund, K.A.; Blanchard, G.J. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 7220.
- ³¹ Jørgensen, K.; Skibsted, L.H. *Food Chemistry*, 1991, 40, 25.
- ³² Burkett, S. L.; Sims, S. D.; Mann, S. *Chem. Commun.*, 1996, 1367.
- ³³ Brinker, C.; Scherer, G., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.
- ³⁴ Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; LeCalvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujol B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40, 70.
- ³⁵ Babonneau, F.; Yeung, L.; Steunou, N.; Gervais, C.; Ramila, A.; Vallet-Regi, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, 31, 219.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, l'encapsulation *in-situ* de filtres UV et de colorants à usage cosmétique au sein de silices mésoporeuses a été étudiée. Cette voie a été choisie car elle semblait la plus propice à l'encapsulation d'une grande quantité de principes actifs de façon permanente, ce qui permet d'empêcher le contact de ces actifs avec la peau du consommateur. Dans tous les cas, les silices mésoporeuses synthétisées se présentent sous la forme de poudres agréables au toucher et ne dégagent pas d'odeur, ce qui est conforme au cahier des charges du projet. Cependant, les propriétés de ces matériaux varient suivant le type de principe actif encapsulé et le mode opératoire utilisé pour leur synthèse.

L'encapsulation *in-situ* de molécules organiques implique un système à trois composants (silice, tensioactif et principe actif) dont la caractérisation complète est plus compliquée que dans le cas de systèmes à deux composants tels que les silices mésoporeuses brutes ou les matériaux poreux encapsulant des molécules organiques grâce à leur affinité avec la matrice hôte (adsorption). Dans un premier temps, un protocole de dosage des différents constituants du système a été mis au point afin de déterminer la composition des matériaux et d'étudier la stabilité de l'encapsulation en milieu solvant. Dans un second temps, il a été nécessaire de recourir à plusieurs techniques de caractérisation telles que la DRX, la manométrie d'adsorption d'azote, la microscopie électronique, la spectroscopie UV-Visible et la RMN pour comprendre l'ensemble des propriétés des matériaux synthétisés.

Il a été constaté que les propriétés physico-chimiques des matériaux diffèrent significativement suivant que les principes actifs encapsulés soient lipophiles ou hydrophiles. Dans tous les cas, l'organisation poreuse, l'ordre structural et la morphologie des particules contenant des principes actifs varient significativement par rapport aux silices mésoporeuses de référence de type MCM-41, synthétisées sans introduction de principe actif dans le milieu réactionnel. La présence de principe actif au sein du milieu réactionnel a donc une influence sur la structure et la texture des matériaux obtenus, ce qui est dû aux interactions entre les molécules de principe actif, les espèces silicate et les molécules de tensioactif dans le milieu réactionnel.

Le seul principe actif lipophile étudié au cours de cette thèse est le filtre UV appelé Parsol MCX. Il a été établi que les matériaux synthétisés présentent différentes structures suivant la quantité d'actif lipophile incorporée. En effet, les matériaux de référence synthétisés sans Parsol MCX présentent une structure de type MCM-41, alors que l'ajout croissant de filtre UV au milieu réactionnel implique une réorganisation progressive du matériau synthétisé vers une structure lamellaire. Ceci indique que les molécules de Parsol MCX ont une influence sur l'organisation des agrégats micellaires, ce qui est probablement dû au fait que ces molécules se placent préférentiellement à proximité des chaînes hydrophobes du tensioactif au sein du matériau, agissant comme un agent de gonflage. Le taux d'encapsulation en filtre UV peut atteindre 50 % en masse, ce qui correspond aux attentes exprimées par le cahier des charges. Les matériaux contenant une faible teneur en Parsol MCX, de structure hexagonale, sont ceux qui subissent le relargage en milieu solvant le plus faible (~ 50 % en masse), alors que les matériaux les plus chargés en Parsol MCX, dont la structure est lamellaire, présentent une moins bonne stabilité de l'encapsulation (~ 90 % en masse de principe actif relargué). En outre, l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif permet d'améliorer légèrement la stabilité de l'encapsulation, mais implique une diminution du taux d'incorporation en filtre UV, ce qui n'est pas souhaitable.

La méthode consistant à encapsuler le Parsol MCX de façon *in-situ* n'a donc pas permis d'atteindre l'ensemble des objectifs fixés. En effet, un point important du cahier des charges, qui est d'empêcher le contact entre les filtres UV et la peau du consommateur en toutes circonstances, n'est pas totalement atteint dans le cas de l'encapsulation de cet principe actif lipophile. Il sera donc nécessaire de développer de nouvelles stratégies pour empêcher le relargage de Parsol MCX en milieu solvant et ainsi atteindre une encapsulation permanente.

Sept principes actifs hydrophiles ont été étudiés au cours de cette thèse. Il s'agit d'un filtre UV appelé Parsol HS et de six colorants naturels ou synthétiques: le Carmin, le Red 33, le Red 28, le Yellow 5, le Yellow 6 et le Blue 1. De façon générale, il a été constaté que les matériaux contenant un principe actif hydrophile sont relativement similaires. Ils ne sont pas structurés ou possèdent une structure hexagonale. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'encapsulation d'actifs lipophiles, ces actifs hydrophiles se placent préférentiellement à proximité de la tête polaire des tensioactifs au sein du matériau. Il a été montré que l'encapsulation de principes actifs hydrophiles est effective et conduit à l'obtention de matériau présentant une mésoporosité multimodale au sein de laquelle les molécules de

principe actif et de tensioactif subissent des interactions différentes selon leur localisation. De plus, l'excellente stabilité de l'encapsulation en milieu solvant, quelle que soit la structure du matériau, montre qu'il n'y a pas simplement des affinités entre les molécules de tensioactif et de principe actif mais qu'il existe aussi de fortes interactions entre les trois composants du système. Il a été établi que des agrégats de type $C_{16}TMA^+$ -actif hydrophile se forment pour chaque molécule étudiée. Ces agrégats se forment grâce à des interactions électrostatiques entre la tête triméthylammonium du tensioactif et les groupements fonctionnels des molécules encapsulées. La RMN du solide a permis de mettre en évidence ces interactions, mais également de préciser leur nature ainsi que de déterminer quels groupements fonctionnels interagissent avec les tensioactifs suivant le type d'actif encapsulé. Une représentation schématique de l'interface organique / inorganique a ainsi pu être proposée grâce à cette technique de caractérisation.

L'étude de l'encapsulation de Parsol HS au sein de silices mésoporeuses a permis d'obtenir des matériaux contenant jusqu'à 35 % de Parsol HS encapsulé. De plus, la stabilité de l'encapsulation en Parsol HS est bonne en milieu lipophile, mais également en milieu hydrophile à condition que le rapport molaire TA / PA du matériau soit supérieur ou égal à 1.

L'encapsulation de colorants synthétiques hydrophiles au sein de silices mésoporeuses selon la voie *in-situ* a permis d'obtenir des matériaux possédant un aspect et un taux d'encapsulation en colorant (~ 20 % en masse) identiques à ceux des laques de référence correspondantes, excepté dans le cas de l'encapsulation de Blue 1. Ceci est dû au fait que la molécule de Blue 1 est très sensible aux conditions expérimentales et en particulier aux milieux basiques. Il a également été établi que la présence d'une étape de vieillissement au cours de la synthèse semble permettre d'améliorer l'organisation de la porosité, sans que cela ait d'influence sur la composition du matériau ou sur la stabilité de l'encapsulation.

En outre, les synthèses des matériaux présentant les meilleures propriétés ont été reproduites à plus grande échelle (~ 200 g) dans le but d'avoir suffisamment de produit pour effectuer des essais de formulation cosmétique. Les premiers résultats de formulation obtenus sur les matériaux contenant du Red 33 montrent des propriétés cosmétiques prometteuses, avec notamment un gain de brillance des produits formulés.

L'étude de l'encapsulation *in-situ* de Carmin au sein de silices mésoporeuses a permis d'obtenir des matériaux de différentes couleurs. La synthèse effectuée selon le protocole Voegtlin₂₀ à pH basique a entraîné la formation d'un matériau de couleur violette, différente de celle de la laque de référence. L'étude de l'influence du pH sur la molécule de Carmin a montré une relation entre la couleur des matériaux obtenus et le pH du milieu réactionnel utilisé au cours de la synthèse. Des matériaux présentant des couleurs différentes ont donc pu être obtenus selon le protocole Burkett en variant le pH du milieu réactionnel. Une couleur proche de celle du matériau de référence, constituée de Carmin adsorbé sur de l'alumine, a ainsi pu être obtenue. En outre, les résultats des caractérisations physico-chimiques montrent que le pH de synthèse joue un rôle sur la structure, la texture et la morphologie des matériaux obtenus.

La synthèse du matériau dont l'ensemble des propriétés satisfait le cahier des charges a été reproduite à plus grande échelle dans le but d'avoir suffisamment de produit pour effectuer des essais de formulation cosmétique. Les premiers résultats de formulation obtenus montrent des propriétés cosmétiques prometteuses.

Pour l'ensemble des principes actifs hydrophiles étudiés, les caractérisations ont permis de montrer que l'encapsulation est effective au sein des pores ce qui, couplé à la bonne stabilité de l'encapsulation, garantit un contact minimum entre l'actif et la peau du consommateur. De plus, les premiers résultats de formulation sont prometteurs et laissent envisager l'industrialisation des matériaux contenant des principes actifs hydrophiles (excepté le Blue 1). Il sera donc nécessaire d'effectuer un travail en amont pour garantir les propriétés des matériaux lors de la transposition des synthèses à l'échelle industrielle, tout en incluant une étude des coûts. De plus, une étude devra être réalisée pour garantir les mêmes propriétés aux matériaux obtenus lors de l'encapsulation d'autres principes actifs hydrophiles ayant un intérêt cosmétique.

Solid-State NMR Characterization of Phenylbenzimidazolesulfonic Acid Coencapsulated with Cetyltrimethylammonium in Mesoporous Silica Materials

Raphaël Bongur,[†] Nicolas Marx,[†] Claire Marichal,^{*,†} Bénédicte Lebeau,^{*,†} and Philippe Guarilloff[‡]

Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, LRC CNRS 7228, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France, and Chanel PB Laboratory, 876 Centennial Avenue, Piscataway, New Jersey 08855

Received: July 24, 2009; Revised Manuscript Received: December 1, 2009

The hydrophilic molecule phenylbenzimidazolesulfonic acid (PBSA) has been coencapsulated with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC), an amphiphilic surfactant, via an in situ method in a mesoporous silica matrix. The effect of coencapsulation on texture and structure of the mesoporous silica host has been studied by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen sorption experiments, and ²⁹Si magic-angle spinning (MAS) NMR spectroscopy. It was clearly observed that the presence of PBSA led to different characteristics compared to the reference MCM-41 type organized mesoporous silica (OMS), which suggests that the active molecules perturb the silica network formation. The encapsulation of the hydrophilic PBSA molecule was found to be stable in aqueous media, indicating that strong interactions exist between PBSA and its environment (surfactant and silica framework). ¹H–²⁹Si and ¹H–¹³C MAS NMR experiments evidenced their spatial proximity and confirmed the presence of interaction between PBSA and both CTA⁺ molecules and silanol of the silica framework. This NMR study gave an overall picture of the organic/inorganic interface.

1. Introduction

Organized mesoporous silica (OMS) materials have been attracting much interest since they were reported by Beck and co-workers.^{1,2} Such materials—characterized by amorphous walls, highly ordered pore structure, large surface area (up to 1500 m²·g^{−1}), and large pore diameter (10–300 Å) with a narrow pore-size distribution—are suitable for a wide range of applications. Recently, significant efforts have been devoted to make OMS as functional materials for specific applications. In particular, the narrow pore-size distribution and the large pore size of OMS confers upon them a high potential for inclusion chemistry.³ For example, supports with large pores are of great interest for numerous catalytic applications that require the introduction of accessible catalytic centers such as ions,⁴ metal clusters,⁵ or metal complexes⁶ into the pores. Another area of contemporary interest has been the incorporation of transition elements such as Ag to generate continuous metal “nanowires” within the pores.⁷ Moreover, pores of OMS are used as nanoreactors for several applications such as olefin polymerization.⁸ The pore structure is also used to synthesize mesoporous silica/polymer nanocomposites by inclusion and polymerization of monomers.⁹ In relation to inclusion chemistry research area, there has been widespread interest concerning the use of such materials for encapsulation of organic molecules largely due to their relevance to medicine, pharmaceuticals, agriculture, and cosmetic industries depending on the encapsulated molecules.^{10,11} In particular, the encapsulation of sensitive organic molecules into inorganic matrices may improve their thermal stability¹² and photostability¹³ or their solubility.¹⁴ Several methods for

encapsulating organic molecules into the pores of the hosts are suggested in the literature, including loading by sorption,^{15–17} ion exchange,^{18,19} and covalent grafting.^{20–22} Recently, an interesting in situ encapsulation based on an original approach for the entrapment of different molecules in inorganic matrices was proposed.^{23–25} It is easy to perform and has the advantage of immobilizing a high amount of these organic molecules, in an active and stable form.

In this work, the in situ encapsulation of phenylbenzimidazolesulfonic acid (PBSA) in mesoporous silica was performed for the first time. PBSA is a hydrophilic molecule widely used as a sunscreen agent,^{26,27} which absorbs most efficiently in the 290–320 nm region (UV-B) of solar UV radiation. Such a molecule was already successfully occluded in inorganic matrices such as clays²⁸ or in organic hosts, such as cyclodextrin.²⁹ The main goal of encapsulation in these cases is to improve the photostability of the active molecule and to reduce human skin penetration.

As a first step toward those objectives, in situ encapsulation of PBSA molecules in mesoporous silica matrices was studied in particular by solid-state NMR. Indeed this technique has already provided relevant information about the localization of the guest molecules, the host–guest interactions,³⁰ and the mobility of the guest molecules that are of key importance for understanding the properties of such complex systems.^{24,31,32}

It is interesting to note that the in situ encapsulation method leads to a more complicated system than the conventional postsynthesis encapsulation method, which consists in adsorption of active molecules, like ibuprofen,³³ within surfactant-free OMS matrices. Indeed, in the former case, three components must be taken into account, namely, the active molecule (PBSA), the cetyltrimethylammonium cationic surfactant (CTA⁺), and the silica matrix.

* Corresponding authors: e-mail claire.marichal@uha.fr or benedicte.lebeau@uha.fr.

[†] Université de Haute-Alsace.

[‡] Chanel PB Laboratory.

This work is devoted to the study of the effect of in situ coencapsulation on the mesoporous silica host, the surfactant, and the active molecules (PBSA), not only by conventional characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption–desorption measurements, transmission electron microscopy (TEM), and thermal analyses but also by one- and two-dimensional (1D and 2D) ²⁹Si and ¹³C solid-state magic-angle spinning (MAS) NMR spectroscopy.

2. Experimental Section

2.1. Materials Synthesis. The synthesis of CTA⁺–PBSA coencapsulated material was accomplished according to the synthesis method of MCM-41 materials described by Voegtlin et al.,³⁴ with the use of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC, 25 wt % in distilled water, Fluka) as a structure-directing agent, sodium silicate (SiNa, 10 wt % NaOH, 27 wt % SiO₂, Riedel-de-Haën) as silica source, NaOH (99 wt %, Riedel-de-Haën), and PBSA, purchased from DSM.

NaOH (1.4 g) was dissolved in 88.9 mL of distilled water. SiNa (13.3 g) was added to the previous solution and 4.8 g of PBSA was then dissolved in the mixture. After complete dissolution, 14.8 mL of CTAC solution was added. An immediate gelation was observed and the temperature of the mixture was increased to 323 K, in order to allow stirring. The starting molar ratio was 1 SiO₂:0.29 PBSA:0.19 CTAC:110.96 H₂O:0.58 NaOH. The mixture was stirred for 2 h at room temperature and 48.4 mL of HCl 1 M was added drop by drop, in order to adjust pH to 8.5. The mixture was transferred into closed polypropylene flask and left in an oven at 363 K for 24 h. After reaction, the solid was recovered by centrifugation at 11000g for 20 min in an Eppendorf 5804-R centrifuge, washed two times with distilled water, and dried overnight at 343 K.

For comparison purposes, a reference material was also synthesized by the same procedure, without introduction of PBSA. The starting molar ratio was 1 SiO₂:0.19 CTAC:110.96 H₂O:0.58 NaOH. In the reference and coencapsulated samples, surfactant molecules are present in the pores in their cationic form (CTA⁺), since a very low amount of chlorine was detected by elemental analysis.

2.2. Characterizations of Materials. The structural order of synthesized materials was evaluated by powder X-ray diffraction (XRD). Diffraction patterns were recorded at room temperature on a powder PANalytical X'PERT PRO diffractometer, equipped with a Cu anode ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$, $0.5 < 2\theta < 10^\circ$, $0.02^\circ/\text{s}$).

After being calcined at 813 K for 6 h and outgassed (1 h at 363 K followed by one night at 573 K), the samples were studied by nitrogen adsorption/desorption measurements on a Micromeritics Tristar 3000 analyzer at 77 K. As-synthesized samples were analyzed too after degassing at 363 K for 24 h. Calculation of the specific surface area was performed by the Brunauer–Emmett–Teller method.³⁵ Pore diameters and mesoporous volumes were evaluated by the Barrett–Joyner–Halenda method³⁶ from the desorption branch of the isotherm by use of the Broekhoff–de Boer model.^{37,38}

TEM images were collected on a Philips CM200 microscope equipped with a LaB₆ filament. The accelerating voltage was 200 kV. The samples were prepared by depositing several drops of a diluted mesoporous silica suspension in distilled water onto Cu grids coated with a thin (5 nm) holey carbon film.

The organic content of the mesoporous silica samples was determined by thermogravimetry (TG) on a Setaram TG/ATD Labsys thermal analyzer. Dry solid samples were placed in an

aluminum oxide crucible and heated from 298 to 1073 K at a heating rate of $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in air.

Elemental analysis of the CTA⁺–PBSA encapsulated material was performed by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy on a Philips MagiX apparatus. Pellets (200 mg) were prepared under 8 tons of pressure.

Stability of the encapsulation of PBSA was studied by dispersing 40 mg of the coencapsulated material in 30 g of an aqueous buffer solution at pH 7 or of ethanol. After 30 min in ethanol and 24 h in both media at 318 K, the mixtures were centrifuged and filtered. The resulting supernatants were analyzed by ultraviolet–visible (UV–vis) spectroscopy. UV–vis spectra were measured in the absorbance mode on a Perkin-Elmer Lambda 35 spectrometer. The amounts of PBSA leached into the supernatants were determined thanks to a calibration curve representing the absorbance at 314 nm as a function of the PBSA concentration. The rate of PBSA leached is equal to the amount of PBSA leached divided by the amount of PBSA introduced. Moreover, the supernatants were also quantitatively analyzed by ¹H NMR on a Bruker Avance 400, after addition of a known quantity of a reference (dioxane) in order to determine the amount of CTA⁺ leached.

The ¹H-decoupled ²⁹Si MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II 300 WB spectrometer operating at 59.59 MHz ($B_0 = 7.1 \text{ T}$), with a pulse duration of $2 \mu\text{s}$ corresponding to a flip angle of $\pi/6$ and a recycle delay of 60 s. Experiments were performed on a standard double-bearing 7-mm Bruker probe head with a spinning frequency of 4 kHz. ¹H–²⁹Si frequency-switched Lee–Goldburg heteronuclear correlation (FSLG HETCOR) experiments were performed with a 4-mm probe at a spinning frequency of 12 kHz, with a 4-ms contact time.

¹H–¹³C cross-polarization magic-angle spinning (CP-MAS) NMR spectra have been recorded on a Bruker Avance II 400WB spectrometer ($B_0 = 9.4 \text{ T}$) operating at 100.2 MHz. Samples were packed in a 4-mm diameter cylindrical zirconia rotor and spun at a spinning frequency of 10 kHz. ¹H–¹³C CP-MAS NMR experiments were performed with a proton $\pi/2$ -pulse duration of $3.2 \mu\text{s}$, a contact time of 1 ms, and a recycle delay of 4 s. The dipolar dephasing ¹H–¹³C CP-MAS NMR spectra were recorded with a rotor-synchronized dephasing delay of $40 \mu\text{s}$ between cross-polarization and decoupling as suggested in the literature for organic solids.³⁹ ¹H–¹³C FSLG HETCOR experiments were performed at a spinning frequency of 12 kHz, with a 1-ms contact time and two-pulse phase-modulation (TPPM) decoupling during acquisition.

¹H, ²⁹Si, and ¹³C chemical shifts are given relative to tetramethylsilane (TMS).

Decompositions of the NMR spectra to extract the proportion of the corresponding species were performed with the DMfit software.⁴⁰

3. Results and Discussion

3.1. General Considerations. 3.1.1. Pore Network Structure. XRD pattern of the as-synthesized reference sample shows four broad Bragg reflections that can be indexed as d_{100} , d_{110} , d_{200} , and d_{210} (Figure 1a), which are characteristic of a hexagonal symmetry as expected for MCM-41 type architecture ($a_{\text{hex}} = 4.5 \text{ nm}$).²

The diffractogram of PBSA–CTA⁺ coencapsulated sample is significantly different. Only one weak and broad reflection at $2.4^\circ 2\theta$ is observed (Figure 1b), indicating the presence of a mesostructure, which seems to be due to organic matter (vide infra) since the XRD pattern of the calcined coencapsulated

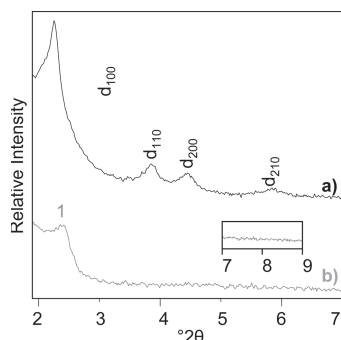


Figure 1. XRD patterns of (a) reference sample and (b) coencapsulated material.

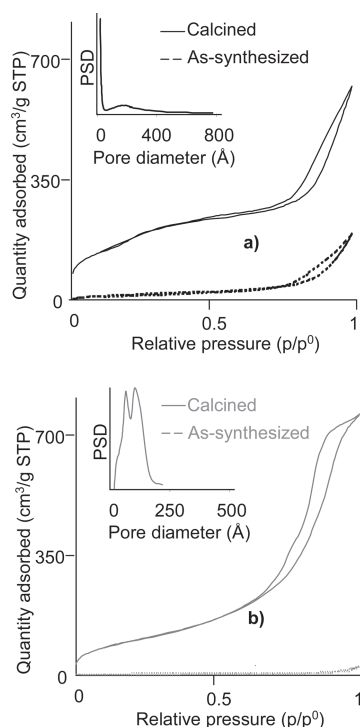


Figure 2. Nitrogen sorption isotherms at 77 K of (a) reference sample and (b) coencapsulated material.

sample does not exhibit any reflection (not shown). Thus, the presence of active molecules perturbs the silicate species/CTAC system in the synthesis medium and consequently the silica network formation, leading to a material without mesoscopic pore arrangement. It is also worth noting the absence of any reflection around $8.6^\circ 2\theta$ (inset, Figure 1), which is characteristic of crystalline PBSA.²⁹

3.1.2. Porosity. N_2 adsorption–desorption isotherms of the reference sample and the CTA⁺–PBSA coencapsulated material are given in Figure 2. The calcined reference sample isotherm (Figure 2a) is a mixture between types II and IV according to the IUPAC classification.⁴¹ Indeed, type IV is characterized by a small inflection, at relatively low partial pressure (in this case $p/p^0 = 0.2$), indicating the existence of internal secondary micropores. This observation is confirmed by the pore-size distribution (PSD) given in the inset of Figure 2a. Unfortunately, the diameter of these pores cannot be estimated, since their average diameter is smaller than the detection limit of the apparatus ($d = 1.7$ nm). The increase of the adsorbed volume in the high relative pressures region is characteristic of a type II isotherm and indicates the presence of large mesopores, which is probably due to textural porosity. A type II isotherm, with

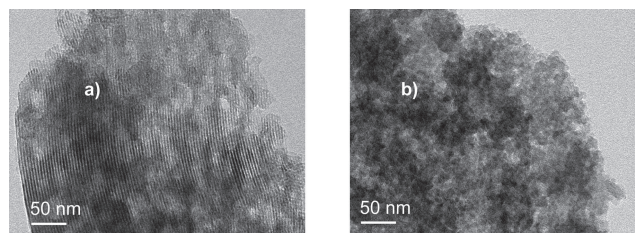


Figure 3. TEM photomicrographs of (a) reference sample and (b) coencapsulated material.

similar increase of the adsorbed volume at high partial pressures and similar hysteresis, was obtained for the as-synthesized reference sample (Figure 2a), which confirms that the presence of large mesopores is due to textural porosity. Thus, in addition to the internal porosity, a textural porosity obviously exists in the reference material. The PSD also confirms the presence of large mesopores, with a large pore-size distribution centered on approximately 18 nm.

The isotherm of the calcined CTA⁺–PBSA coencapsulated material (Figure 2b) is of type IV. The increase of the adsorbed volume is observed at high partial pressure ($p/p^0 = 0.75$), indicating the presence of large mesopores. The isotherm of the as-synthesized coencapsulated sample (Figure 2b) is flat, indicating the absence of textural porosity and confirming that the step at high relative pressure observed on the corresponding calcined sample isotherm is due to an internal mesoporosity. In conclusion, organic species are occluded within the pores of the as-synthesized material, entirely filling the porosity.

The PSD of the calcined CTA⁺–PBSA coencapsulated material (inset Figure 2b) confirms the absence of secondary microporosity and shows a large pore-size distribution from 2 to 25 nm with two maxima centered on 8 and 12 nm. These results indicate that the coencapsulated material presents a bimodal mesoporosity. Moreover, its BET surface area is smaller than that of the reference sample (410 vs 525 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) but its pore volume is higher (1.1 vs 0.8 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). These significant structural and textural differences, due to the presence of PBSA in the synthesis medium, suggest that these active molecules interact with the surfactant molecules and the silicate species. Indeed, pore size and organization is mainly governed by surfactant molecules. It is also worth noting that those adsorption data indicate that CTA⁺ and PBSA are mainly encapsulated *inside* the pores of the mesoporous silica.

3.1.3. Morphology. Figure 3 shows TEM images of the MCM-41 reference sample and the coencapsulated material. Ordered mesopores structure of the reference sample (Figure 3a) is clearly observed. A granular morphology made of about 40 nm diameter quasispherical particles can be also observed. On the other hand, the coencapsulated sample presents granular morphology with 10 nm diameter quasispherical particles. The porosity of this sample cannot be clearly evidenced by this technique (Figure 3b) since it is disordered, as previously shown by XRD. Moreover, TEM images of the calcined sample (not shown) are similar, which indicates that no textural damage occurs under calcination. The TEM observations suggest that the pores of the coencapsulated sample are delimited by walls made of 10 nm diameter particles.

3.1.4. Chemical and Thermal Analyses. The content of organic species present in the reference sample and in the coencapsulated material was determined by thermogravimetric analysis. Figure 4 shows TG and heat flow curves of both samples during heating in air. In the 25 – 150 $^\circ\text{C}$ temperature range, the removal of physically adsorbed water is observed,

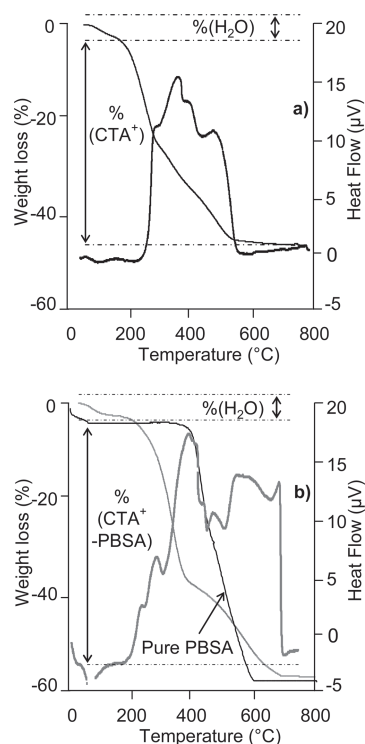


Figure 4. TG and heat flow plots of (a) reference sample and (b) coencapsulated material.

with a weight loss of about 3 wt % for both samples. A second weight loss occurs between 150 and 800 °C, which is mainly due to the decomposition of organic species present in the samples but also to the loss of water due to dehydroxylation. This latter, in minor proportion, will be neglected in the following. For the reference sample (Figure 4a), this second weight loss corresponds exclusively to CTA⁺. The mechanism of decomposition of CTA⁺ involves three steps.⁴² An initial endothermic effect, between 180 and 270 °C, was assigned to Hofmann elimination of trimethylamine, leading to a hydrocarbon chain. The second step, appearing in the temperature range of 270–400 °C, was shown to be exothermic and to originate from a carbon chain fragmentation. Finally, oxidation occurring above 400 °C converted the remaining organic components to carbon dioxide and water. TG data allows determining a total CTA⁺ proportion of 44 wt %. Consequently, the reference material is composed of 44 wt % CTA⁺, 53 wt % silica, and 3 wt % H₂O.

The weight loss and heat flow curves of coencapsulated material show several differences compared to those of the reference sample (Figure 4b). Except for the loss of physically adsorbed water (3 wt %) that is similar to the reference sample, a weight loss of 60 wt % in the 150–800 °C temperature range, corresponding to the decomposition of the organic matter, was observed. This higher organic content is consistent with the presence of PBSA in the coencapsulated material. A more detailed analysis of TG and differential thermal analysis (DTA) curves shows that the removal of CTA⁺ in the coencapsulated material starts at 200 °C, whereas it begins at 180 °C for the reference sample. Moreover, the decomposition of PBSA in the coencapsulated sample finishes at 700 °C, whereas the decomposition of pure PBSA (Figure 4b) takes place from 400 to 600 °C, suggesting that PBSA probably interacts with another constituent of the coencapsulated material. The temperature ranges for the decomposition of CTA⁺ and PBSA are overlapping, preventing the discrimination of both organic species

according to this technique. In order to determine the proportion of PBSA and CTA⁺ in the material, the sulfur content of the sample (characteristic of the sulfonate functionality of the PBSA molecules) was measured by X-ray fluorescence spectroscopy and permitted to determine the PBSA content. Therefore, combination of TG and elemental analysis data allows determination of the final composition of the coencapsulated material, that is, 33 wt % CTA⁺, 27 wt % PBSA, 37 wt % silica, and 3 wt % water. Consequently, a weight ratio of 268 mg of PBSA/1000 mg of coencapsulated material (TG weight ratios were corrected by subtracting water) was calculated. The molar ratio PBSA/CTA⁺ in the coencapsulated sample is 0.84, which is lower than the one in the synthesis medium (1.38). Consequently, some PBSA molecules were not encapsulated in the mesoporous silica during the synthesis. Indeed, the elemental analysis (by atomic absorption for Si and ¹H liquid state NMR for both CTA⁺ and PBSA) of the mother liquor confirmed the presence of PBSA (~10 mol % relative to the initial amount) and traces (<1 mol % relative to the initial amount) of CTA⁺ and Si. Nevertheless, encapsulation of a significant amount of PBSA was achieved.

3.1.5. Stability of Encapsulation. As the properties of the prepared material and thus its applications strongly depend on the stability of the encapsulation, this parameter has been investigated in different solvents. Only 6 wt % of PBSA present in the coencapsulated material was leached after 24 h in a buffer solution at pH 7, whereas no surfactant was detected in the supernatant. Consequently, the largest part of the hydrophilic PBSA molecules is not eliminated from the solid after washing with the buffer solution and tends to confirm that some strong interactions exist between PBSA, CTA⁺, and/or the silica network.

The stability of the encapsulation was also investigated in ethanol. After immersion in this solvent for both 30 min and 24 h, it was found that 81 wt % of PBSA and 85 wt % of CTA⁺ were leached (corresponding to a PBSA/CTA⁺ molar ratio of 0.91). These results are also consistent with the chemical analysis performed on the ethanol-washed materials. Indeed, thermogravimetric analysis shows that 18 wt % of organic species is still present in the ethanol-washed materials (Figure S1, Supporting Information), the latter corresponding approximately to 9 wt % PBSA and 9 wt % surfactant (corresponding to a PBSA/CTA⁺ molar ratio of 0.96). As pure PBSA is not soluble in ethanol, the loss of roughly the same amount of PBSA and CTA⁺ was attributed to the formation of ethanol-soluble PBSA–CTA⁺ aggregates. The presence of such aggregates is not surprising since the good affinity between these two ionic species has already been reported.^{43,44} The ethanol-washed sample was analyzed by XRD and, similarly to the calcined sample, the reflection at 2.4° 2θ was not observed. Thus, this reflection present in the as-synthesized sample could be attributed to these ethanol-soluble PBSA–CTA⁺ aggregates, which probably form a multilayer arrangement. It is noteworthy that the amount of PBSA and CTA⁺ remaining in the solid is the same whatever the immersion time in ethanol (30 min or 24 h), indicating that the encapsulation of these residual organic species is stable in this medium.

The N₂ adsorption–desorption isotherms of the as-synthesized material washed in ethanol are similar to those of the calcined sample (Figure S2, Supporting Information). Washing with ethanol seems to free the internal porosity in the same way as the calcination does. These results seem to indicate that PBSA–CTA⁺ aggregates are occluded within the pores of the material. A more detailed analysis of these isotherms shows a

lower BET surface area for the ethanol-washed sample (330 vs 410 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Moreover, the PSD of the coencapsulated sample washed with ethanol exhibits a single 12 nm diameter pore-size population whereas the calcined material has two types of pores with diameters of 8 and 12 nm. It seems that washing with ethanol delivers only the larger mesopores, whereas the smaller ones are still filled with organic species, which do not form ethanol-soluble PBSA-CTA⁺ aggregates. The presence of organic species in the smaller pores explains the lower BET surface area for the ethanol-washed sample, compared to the calcined one. Moreover, these organic species that are not leached in ethanol are probably in strong interaction with the silica framework.

The above characterizations tend to prove that encapsulation of PBSA with a high content was successful. It was also shown by TEM observations, XRD, and porosity measurements that the in situ encapsulation of PBSA has an effect on the silica network formation/organization, probably due to the interactions between PBSA, silicate species, and surfactant molecules in the synthesis medium. Indeed, the coencapsulated material presents a disordered bimodal mesoporosity filled with organic species. The stability tests performed in a buffer solution at pH 7 showed that PBSA molecules strongly interact with CTA⁺ molecules and/or silica framework. However, the stability tests performed in ethanol suggest that the larger 12 nm diameter pores are filled with PBSA-CTA⁺ aggregates that are soluble in ethanol medium, whereas the smaller 8 nm diameter pores are filled with PBSA and CTA⁺ molecules that do not form ethanol-soluble aggregates. These results suggest the existence of different interactions between the components of the material depending on their localization. Indeed, the stability is highly correlated to the localization of the active molecules and also to host-guest interactions. In order to go deeper into the characterization of host-guest interactions and to study in more detail the consequences of encapsulation on each component of the material (PBSA, CTA⁺, and silica), a solid-state NMR study was performed. PBSA molecules present several functional groups likely to interact with silanol of the host matrix and/or with the surfactant molecules (CTA⁺), which possess a polar headgroup (trimethylammonium cation) and a nonpolar alkyl chain of 16 carbons. It is noteworthy that at the synthesis pH (8.5), the sulfonic acid of PBSA is deprotonated and the amine is protonated, which is favorable for the formation of PBSA-CTA⁺ aggregates. Moreover, the protonated amine is a potential hydrogen-bond donor that could interact with the silica host, which is negatively charged. Solid-state NMR will also provide interesting information about the spatial proximity between each component. At this stage, it must be underlined that all NMR experiments were performed at ²⁹Si and ¹³C natural abundance.

3.2. Solid-State NMR Study. 3.2.1. ²⁹Si MAS NMR. The reference sample and CTA⁺-PBSA coencapsulated materials were analyzed by ²⁹Si MAS NMR, which informs about the environment of silicon atoms and consequently about the degree of condensation of silica network. Indeed, the ²⁹Si isotropic chemical shift is strongly dependent on both the nature of neighboring atoms and the number of siloxane bonds around the Si atom.

The ²⁹Si MAS NMR spectra of both samples are presented in Figure 5. Three resonances at about -110, -101, and -91 ppm, corresponding respectively to Q₄ [Si-(OSi)₄], Q₃ [Si-(OSi)₃(OH)], and Q₂ [Si-(OSi)₂(OH)₂] units, are detected for both samples. Decomposition of each spectrum, realized by use of the DMfit software,⁴⁰ allows determination of the area of

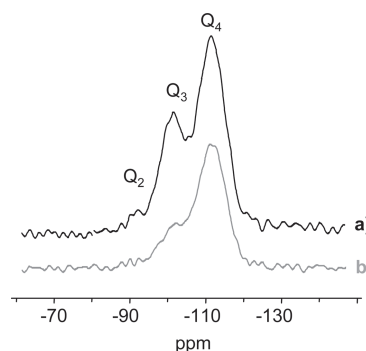


Figure 5. ¹H-decoupled ²⁹Si MAS NMR spectra of (a) reference sample and (b) coencapsulated material.

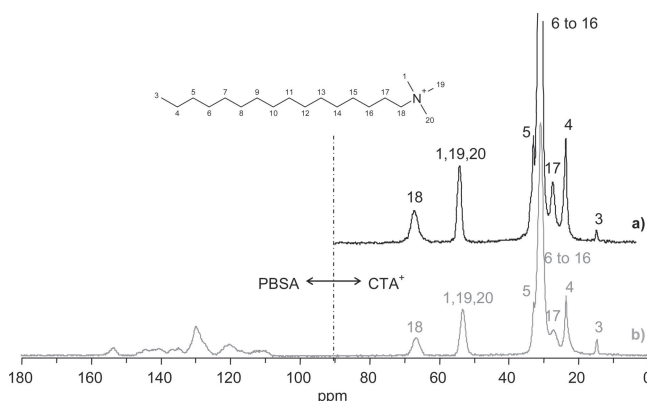


Figure 6. ¹H-¹³C CP-MAS NMR spectra of (a) reference sample and (b) coencapsulated material.

each signal, and hence the proportion of each Q_n (2 ≤ n ≤ 4) type species in both materials. A significantly lower amount of Q₃ (22% vs 30%) and Q₂ (1% vs 5%) species is observed when PBSA is coencapsulated. Accordingly, the proportion of Q₄ species is more important for materials containing PBSA (77%), whereas in the reference sample it accounts for only 65% of the signal. Consequently, these results confirm that coencapsulation of PBSA has an influence on the silica network (as already shown by XRD and porosity measurements), reducing the amount of framework defects such as Q₂ and Q₃ species. Indeed, as shown in the previous section, the major part of the CTA⁺ molecules that form ethanol-soluble PBSA-CTA⁺ aggregates probably do not interact with silicate species during the formation of the coencapsulated material. Compared to the reference material, this phenomenon could explain the more condensed silica framework observed for the coencapsulated material.

3.2.2. ¹H-¹³C Cross-Polarization Magic-Angle Spinning NMR. ¹H-¹³C CP-MAS NMR is known to provide valuable information about integrity and mobility of organic species,⁴⁵ such as PBSA or CTA⁺. Figure 6 shows ¹H-¹³C CP-MAS NMR spectra recorded on both mesoporous silica materials. For clarity, the atom numbering of the organic components (CTA⁺ and PBSA) is also given in Figures 6 and 7. Well-resolved resonances characteristic of the CTA⁺ surfactant molecules are observed in the ¹H-¹³C CP-MAS NMR spectrum of the reference material (Figure 6a) in the 0–70 ppm chemical shift range. Assignment of those resonances reported in Figure 6a is proposed thanks to chemical shift calculation performed with the ACDLab software. Alkyl carbon atoms of surfactant molecules are detected between 20 and 40 ppm, whereas the trimethylammonium polar head is observed at 55 ppm (CH₃) and 67 ppm (N-CH₂).

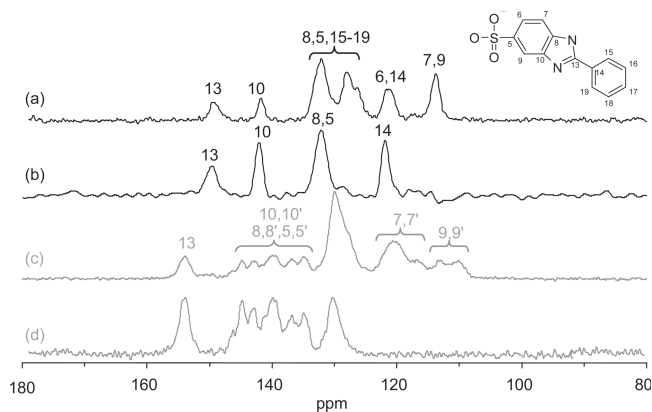


Figure 7. ^1H – ^{13}C CP-MAS NMR spectra of (a) pure PBSA and (c) coencapsulated material, together with ^1H – ^{13}C dipolar dephasing CP-MAS NMR spectra of (b) pure PBSA and (d) coencapsulated material.

^1H – ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of CTA⁺–PBSA coencapsulated material presented in Figure 6b exhibits, as expected, the resonances associated with CTA⁺ between 0 and 70 ppm, but several differences between the two spectra must be mentioned. Resonances corresponding to the alkyl chain and to the polar head of CTA⁺ are significantly broadened, indicating a reduced mobility of CTA⁺ when PBSA is coencapsulated. Finally, the resonance corresponding to the N–CH₂ (C18) is 2 ppm deshielded, indicating a modification of the environment of this carbon upon encapsulation of PBSA.

The resonances present in the 100–160 ppm chemical shift range are characteristic of aromatic carbon atoms belonging to PBSA molecules. In order to go deeper into the assignment of PBSA resonances and also to evaluate the effect of encapsulation on the PBSA molecules, ^1H – ^{13}C CP-MAS and dipolar dephasing NMR spectra of pure PBSA were also recorded. The result is displayed in Figure 7a,b, together with an expansion of the 100–160 ppm region of the ^1H – ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of CTA⁺–PBSA coencapsulated material (Figure 7c). Comparison of spectra a and c in Figure 7 shows that resonances corresponding to PBSA differ significantly depending on whether the molecule is pure or encapsulated in mesoporous silica, indicating that encapsulation has an effect on the structure of PBSA. Indeed, some resonances present in the 135–145 ppm chemical shift range, but also between 110 and 125 ppm, are split in the spectrum of coencapsulated material compared to the spectrum of pure PBSA. At this stage, it is helpful to assign resonances according to the carbon numbering given in the inset of Figure 7. According to their chemical shifts, the resonances at 149.9 and 142.3 ppm (Figure 7a) are assigned to C13 and C10, respectively. In order to discriminate quaternary carbon (C13, C10, C8, C5, and C14) from CH (C7, C9, C15–19), a ^1H – ^{13}C CP-MAS dipolar dephasing NMR experiment was performed. Indeed, inserting a small delay without proton decoupling between the CP sequence and the recording of the signal suppresses the CH resonances. The corresponding spectrum shown in Figure 7b confirms the attribution previously suggested for C13 and C10 and indicates that the resonance at 132.3 ppm corresponds to C8 and C5 (which are not resolved) whereas the carbon C14 is detected at 122.2 ppm. Consequently, the resonance at 114.2 ppm detected in the ^1H – ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of pure PBSA must correspond to the CH carbons C7 and C9. Because the resonance at 122.2 ppm in the ^1H – ^{13}C CP-MAS NMR spectrum of pure PBSA (Figure 7a) is more intense than the ones at 149.9 and 142.3 ppm, it may account for the two carbons C6 and C14. Finally, C15–C19

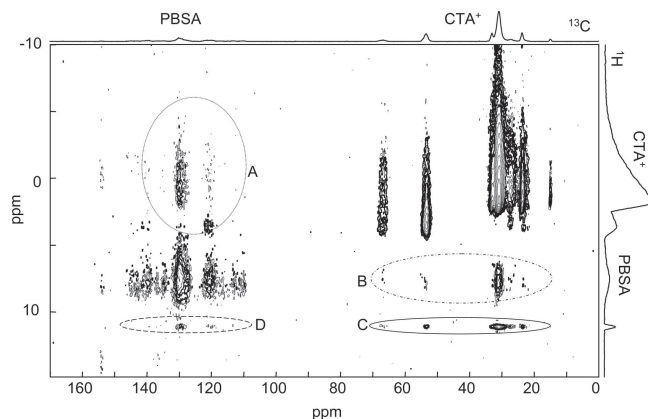


Figure 8. ^1H – ^{13}C HETCOR spectrum of coencapsulated material.

belonging to the phenyl group are detected at either 132.3 or 128.4 ppm. Once the ^{13}C resonances from pure PBSA have more or less been assigned, it is interesting to compare with the ^{13}C spectrum of PBSA–CTA⁺ coencapsulated material.

The resonance observed at 150 ppm in the spectrum of pure PBSA and assigned to C13 is significantly shifted in the spectrum of the coencapsulated material (Figure 7c). Such a displacement, of about 4 ppm, indicates a significant variation of the environment of this carbon, suggesting the presence of hydrogen bond between the NH group of PBSA and either CTA⁺ or the silica matrix.

Furthermore, when PBSA is coencapsulated, the number and position of C10, C8, C7, and C9 resonances observed in the pure PBSA spectrum are split in the spectrum of coencapsulated material, indicating the coexistence of two forms of PBSA within the coencapsulated material depending on the position of the proton on either N atom of PBSA molecules. Dipolar dephasing NMR experiments (Figure 7d) confirm that the five resonances of relative intensities 1/1/2/1/1 observed between 132 and 146 ppm correspond to quaternary carbons that must be assigned according to their chemical shifts to C10, C5, and C8 in these two forms, while the resonances between 108 and 120 ppm are attributed to carbons 9 and 7 in both environments. This hypothesis is in reasonable agreement with the number of observed resonances and is moreover consistent with the corresponding assignment performed on pure PBSA.

The coexistence of two forms of PBSA may be related to the fact that PBSA is encapsulated in two types of mesopores within the coencapsulated material. These 12 and 8 nm diameter mesopores are respectively filled with ethanol-soluble PBSA–CTA⁺ aggregates and with PBSA and CTA⁺ molecules that do not form ethanol-soluble aggregates. Thus, PBSA must undergo different interaction depending on its localization within the material. In order to prove that the two forms of PBSA are related to their localization in the smaller or larger mesopores, a ^{13}C MAS NMR spectrum of the ethanol-washed material was recorded. Unfortunately, as the amount of PBSA in this material is too low (9 wt %), the signal-to-noise ratio is not good enough to give any reliable conclusion.

In order to focus on the interactions between the different constituents of the coencapsulated mesoporous silica material, that is, silica, CTA⁺, and PBSA, ^1H – ^{13}C and ^1H – ^{29}Si HETCOR experiments were performed to study the spatial proximity between the three components.

The ^1H – ^{13}C HETCOR experiment is shown Figure 8 together with the ^1H and ^{13}C projections. As expected, both the ^1H and ^{13}C resonances characteristic of CTA⁺ and PBSA are present together with intramolecular H–C correlations. More interesting

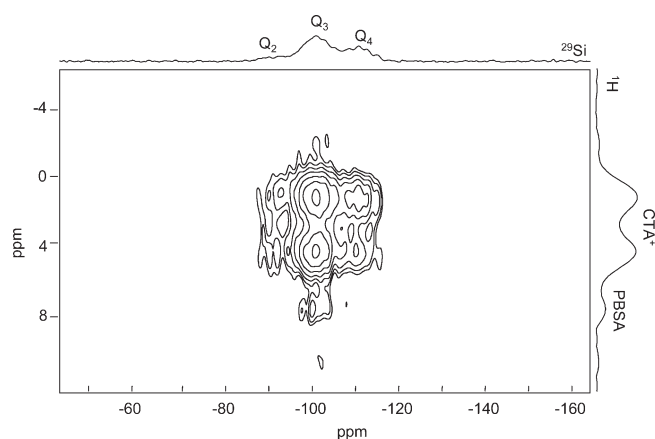


Figure 9. ^1H – ^{29}Si HETCOR spectrum of coencapsulated material.

are the observed ^1H – ^{13}C intermolecular correlations indicating a clear spatial proximity between the protons of the alkyl chain of CTA^+ and the carbon from the phenyl of PBSA (area A in Figure 8) or between the protons belonging to PBSA and carbons of the polar head and the carbon chain of surfactant molecules (area B in Figure 8). The presence of these intermolecular correlations proves that these two molecules are spatially closed, in agreement with the stability results that suggest the formation of PBSA – CTA^+ aggregates. More precisely, it is interesting to note the absence of any correlation between PBSA and the terminal methyl of the alkyl chain of CTA^+ , while the aromatic carbons of PBSA are correlated with the methyl groups of the polar head and with some CH_2 of the carbon chain of CTA^+ . Presumably, PBSA is placed close to the polar head of the surfactant within the mesoporous silica, which is also consistent with the fact that PBSA is a hydrophilic molecule.

In addition, a fine resonance is observed at 13 ppm in the ^1H dimension, which could correspond to the NH groups of PBSA as this resonance is also detected in the ^1H MAS NMR spectra of pure PBSA but not in that of reference material (spectra not shown). This resonance is correlated with both the polar head and CH_2 groups of the surfactant but not with the terminal CH_3

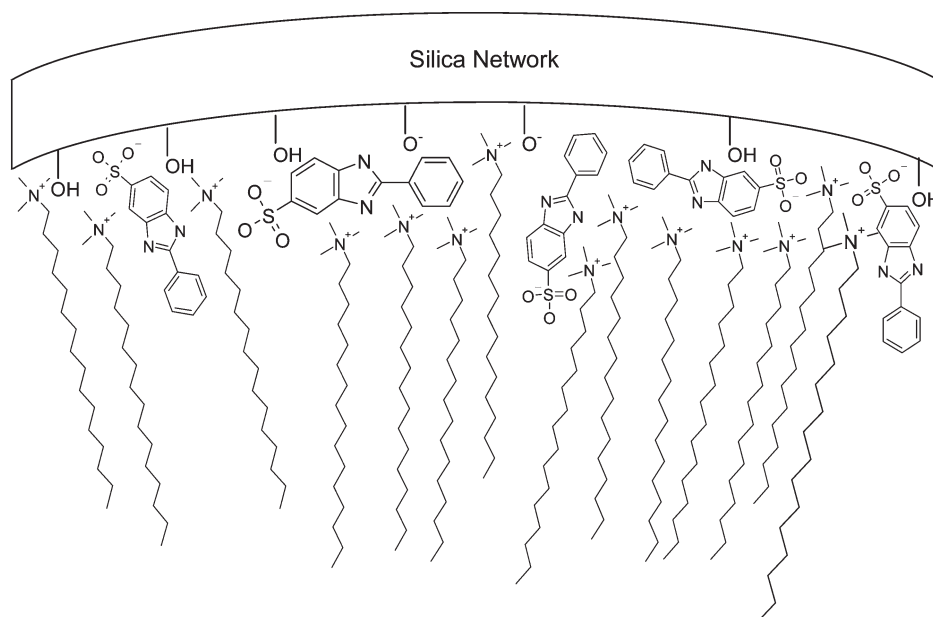
groups (area C in Figure 8) and is also correlated with the aromatic rings of PBSA (area D in Figure 8). This spatial proximity strongly suggests an interaction between the polar head of the surfactant and PBSA through the amine groups, which is precisely the structure of the PBSA – CTA^+ aggregates inside the mesoporous silica material. In this case, the schematic model of interdigitated PBSA – CTA^+ bilayers suggested in the literature is not valid.^{43,44}

^1H – ^{29}Si HETCOR experiments performed on the coencapsulated mesoporous silica sample (Figure 9) displayed clear correlations between the proton of the surfactant molecules at 1.2 and 4.2 ppm and the Q_2 , Q_3 , and Q_4 silicon signals from the matrix. Furthermore, a unique correlation is also detected between the proton (7.3 ppm) characteristic of aromatic protons from the PBSA molecules and Q_3 species from the mesoporous silica framework. Consequently, as already suspected from 1D ^{29}Si MAS NMR, the hydrophilic active molecules of PBSA are also interacting with silanol of the inorganic framework, which may explain the remarkable stability of PBSA encapsulation in this material in hydrophilic media.

4. Conclusion

CTA^+ – PBSA coencapsulated mesoporous silica materials were synthesized by the in situ method. The reported characterizations of this material allow us to conclude that the high amount of PBSA encapsulated (27 wt %) is occluded within the mesopores of the silica host. Moreover, the presence of PBSA has an effect on the structure and texture of the material, probably due to the interactions between PBSA, silicate species, and surfactant molecules in the synthesis medium. Despite the use of an MCM-41 protocol, the coencapsulated material presents a disordered bimodal mesoporosity, in which the active molecules and the surfactant undergo different interactions according to their localization. Indeed, the larger pores are filled with PBSA – CTA^+ aggregates that are soluble in ethanol medium, whereas the smaller ones are filled with PBSA and CTA^+ molecules that do not form ethanol-soluble aggregates. Thanks to solid-state NMR spectroscopy, an overall picture of the organic/inorganic interface can be suggested as shown in Scheme 1. The active molecules are shown to interact with both

SCHEME 1: Tentative Description of the Interface between PBSA, CTA^+ , and the Silica Matrix



the mesoporous silica host through the silanol groups and with the surfactant molecules, preferentially through their polar head. These “multiple” interactions have interesting consequences on the stability of PBSA encapsulation. Especially, a slower release of the active molecules in hydrophilic media ensures safer and long-lasting sun protection.

Acknowledgment. Dr. Didier Le Nouen, Dr. Loïc Vidal, and Mrs. Laure Michelin are warmly thanked for fruitful discussions, TEM observations and X-ray fluorescence spectroscopy measurements, respectively.

Supporting Information Available: Two figures showing TG and heat flow plots and nitrogen sorption isotherms of the coencapsulated material after 24 h in ethanol. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- (2) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- (3) Moller, K.; Bein, T. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950–2963.
- (4) Hartmann, M.; Pöpl, A.; Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17494–17496.
- (5) Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kim, J. M.; Howe, R. *Catal. Lett.* **1996**, *37*, 29–33.
- (6) Böhlmann, W.; Schandert, K.; Pöpl, A.; Semmelhack, H. C. *Zeolites* **1997**, *19*, 297–304.
- (7) Worboys, L. M.; Edward, P. P.; Anderson, P. A. *Chem. Commun.* **2002**, 2894–2895.
- (8) Sano, T.; Oumi, Y. *Catal. Surv. Asia* **2004**, *8* (4), 295–304.
- (9) Valsesia, P.; Beretta, M.; Bracco, S.; Comotti, A.; Sozzani, P. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5511–5517.
- (10) Langer, R. *Nature* **1998**, *392*, 5–10.
- (11) Park, K. *Controlled Drug Delivery: Challenges and Strategies*; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- (12) Fujii, T.; Ishii, A.; Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **1990**, *54* (2), 231–237.
- (13) Clifford, N. W.; Swaminathan Iyer, K.; Raston, C. L. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 162–165.
- (14) Charnay, C.; Bégu, S.; Tourné-Péteilh, C.; Nicole, L.; Lerner, D. A.; Devoisselle, J. M. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *57*, 533–540.
- (15) Ernst, S.; Gläser, R.; Selle, M. In *Progress in Zeolite and Microporous Materials*; Chon, H., Ihm, S.-K., Uh, Y. S., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 105; Elsevier: Amsterdam, 1997; 1021–1028.
- (16) Ernst, S.; Selle, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 355–363.
- (17) Hoppe, R.; Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D.; Shpiro, E. S.; Tkachenko, O. P. *Zeolites* **1993**, *13*, 222–228.
- (18) Brauchle, C. In *Zeolite Chemistry and Catalysis*; Jacobs, P. A., Jaeger, N. I., Kubelkova, L., Wichterlova, B., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 69; Elsevier: New York, 1991.
- (19) Ehrl, M.; Kindervater, H. W.; Deeg, F. W.; Bräuchle, C.; Hoppe, R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11756–11763.
- (20) Gfeller, N.; Calzaferri, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1396–1408.
- (21) Sutra, P.; Brunel, D. *Chem. Commun.* **1996**, 2485–2486.
- (22) Rao, Y. V. S.; Vos, D. E.; Bein, T.; Jacobs, P. A. *Chem. Commun.* **1997**, 355–356.
- (23) Macario, A.; Moliner, M.; Corma, A.; Giordano, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118*, 334–340.
- (24) Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. *Colloids Surf., A* **2007**, *300*, 88–93.
- (25) Tan, G.; Ford, C.; John, V. T.; He, J.; McPherson, G. L.; Bose, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 1031–1036.
- (26) Inbaraj, J. J.; Bilski, P.; Chignell, C. F. *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 107–116.
- (27) Hayden, C. G.; Roberts, M. S.; Benson, H. A. E. *Aust. N.Z. J. Med.* **1998**, *28*, 639–646.
- (28) Perioli, L.; Ambrogio, V.; Rossi, C.; Latterini, L.; Nocchetti, M.; Costantino, U. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1079–1086.
- (29) Scalia, S.; Molinari, A.; Casolari, A.; Maldotti, A. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2004**, *22*, 241–249.
- (30) Paul, G.; Steuernagel, S.; Koller, H. *Chem. Commun.* **2007**, 5194–5196.
- (31) Ma, H.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Mol. Catal. B:Enzym.* **2004**, *30*, 209–217.
- (32) Ibarra, I.; Loera, S.; Laguna, H. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5763–5769.
- (33) Azaïs, T.; Tourné-Péteilh, C.; Aussenac, F.; Baccile, N.; Coelho, C.; Devoisselle, J.-M.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6382–6390.
- (34) Voegtlin, A. C.; Matijasic, A.; Patarin, J.; Sauerland, C.; Grillet, Y.; Huve, L. *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 137–147.
- (35) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (36) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- (37) Broekhoff, J. C. P.; de Boer, J. H. *J. Catal.* **1967**, *9*, 15–27.
- (38) Broekhoff, J. C. P.; de Boer, J. H. *J. Catal.* **1968**, *10*, 377–390.
- (39) Witt, J.; Fenzke, D.; Hoffmann, W. D. *Appl. Magn. Reson.* **1992**, *3*, 151–163.
- (40) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; LeCalvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujol, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- (41) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- (42) Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 1–29.
- (43) Horbaschek, K.; Hoffmann, H.; Thunig, C. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 439–456.
- (44) Gräbner, D.; Zhai, L.; Talmon, Y.; et al. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 2901–2908.
- (45) Babonneau, F.; Yeung, L.; Steunou, N.; Gervais, C.; Ramila, A.; Vallet-Regi, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *31*, 219–223.

JP907051F